THÈSE

PRESENTEE
A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Germain HAGENBACH
INGENIEUR I.N.S.A.

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHASE ACTIVE DANS LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Soutenue le 28 janvier 1972 devant la Commission d'Examen

M. le Professeur	*Ph. TRAYNARD* .	*Président*
MM. les Professeurs	*L. BONNETAIN* .	*Examinateurs*
	B. DELMON . . .	
	P. DUCROS . . .	
	Ph. COURTY . . .	*Membre invité*

THÈSE

PRESENTEE
A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Germain HAGENBACH
INGENIEUR I.N.S.A.

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHASE ACTIVE DANS LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Soutenue le 28 janvier 1972 devant la Commission d'Examen

M. le Professeur	*Ph. TRAYNARD .*	*Président*
MM. les Professeurs	*L. BONNETAIN .*	*Examinateurs*
	B. DELMON. . . .	
	P. DUCROS	
	Ph. COURTY . . .	*Membre invité*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Président : M. Michel SOUTIF
Vice-Président : M. Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmaco-dynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques pures
MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et physiologie vegetale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

M.	BULLEMER Bernhard	Physique
M.	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	AUBERT Guy	Physique
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
MM.	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
M.	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Françis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Medécine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathétiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

La présente étude a été effectuée dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

Nous tenons à exprimer à M. le Professeur Ph. TRAYNARD notre respectueuse gratitude pour avoir bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury de thèse.

Nous remercions MM. les Professeurs L. BONNETAIN et P. DUCROS pour avoir accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

Il nous est agréable de pouvoir exprimer à M. le Professeur B. DELMON notre sincère reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire. Ses conseils et son aide ont efficacement contribué à la réalisation de ce mémoire.

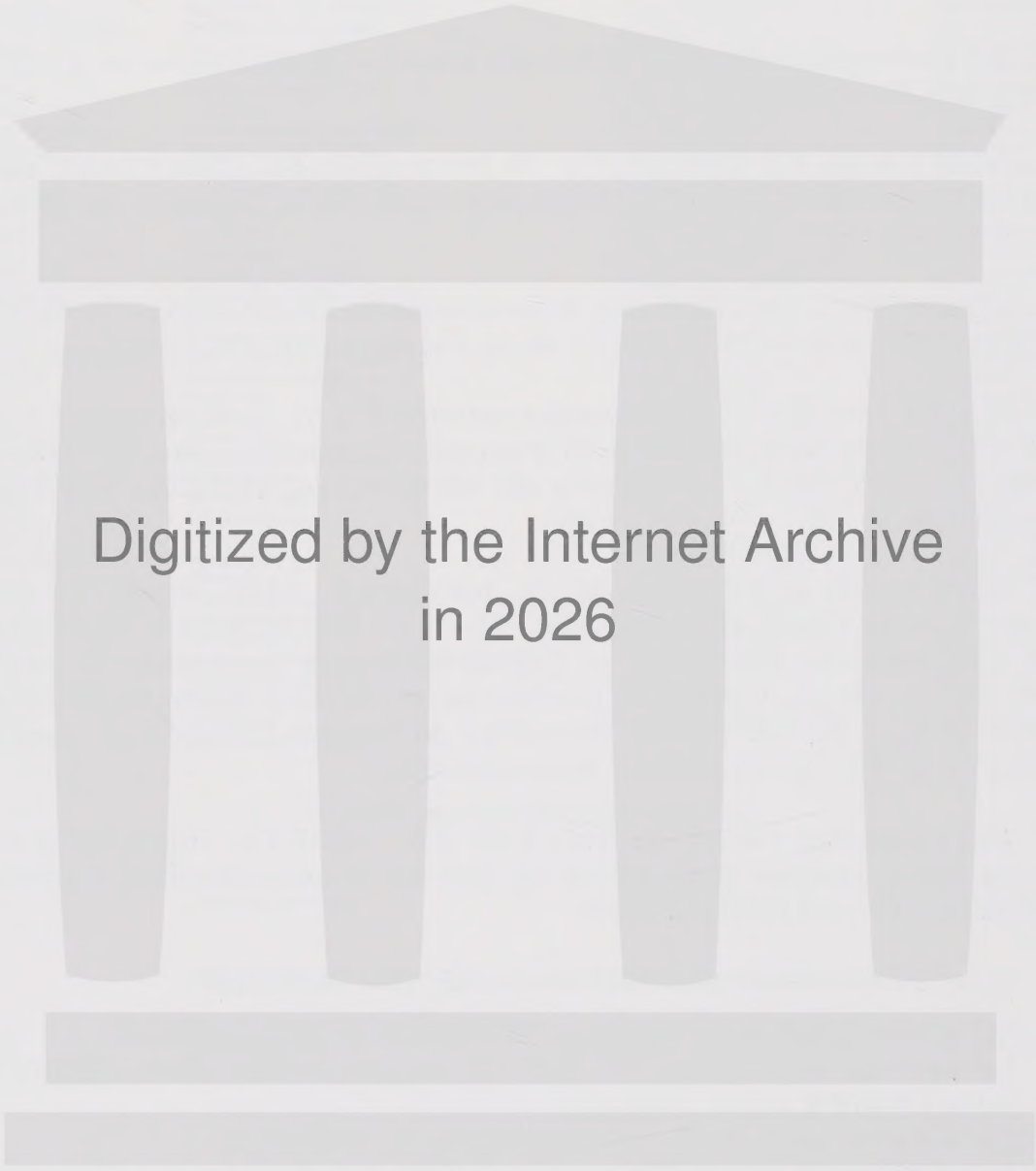
Nous tenons à remercier M. R. NAVARRE, Président Directeur Général de l'Institut Français du Pétrole, M. J.C. BALACEANU, Directeur, M. J. CHAPELLE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, M. L. SAJUS, Directeur de la Division Recherches Chimiques de Base et M. J.F. LE PAGE, Directeur du Service Catalyseur, pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu nous accorder.

Nous sommes reconnaissants à M. Ph. COURTY, Ingénieur à l'I.F.P., pour les intéressantes suggestions qui ont été les siennes dans l'orientation de certaines de nos préparations.

Nous remercions vivement pour leur aide technique :

M. GRAULIER de la Société PECHINEY-SAINT-GOBAIN,
Le service de physique de l'I.F.P. en particulier Mme CHENEBAUX, Mlle CURIEN et M. BISIAUX,
Le service de R.P.E. en particulier M. MENGUY,
Le service de Documentation de la Division Recherches Chimiques de Base,
Les secrétariats de la Division Recherches Chimiques de Base,
Le service impression.

Nous remercions enfin tout le personnel du Service Catalyseurs dont nous avons pu apprécier l'amicale collaboration.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533909_0023

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE :

Bibliographie 3

I. Les réactions d'hydrodésulfuration et leur catalyse 4

I. 1. Vue d'ensemble des réactions mises en jeu 4
I. 2. Les catalyseurs 6
I. 3. Mécanisme des réactions d'hydrodésulfuration 9
I. 4. Réalisations industrielles 12

II. Les sulfures mixtes - Nature et méthodes générales de préparation 16

II. 1. Généralités sur les associations de deux sulfures 16
II. 2. Les méthodes générales de préparation des sulfures mixtes 18

DEUXIEME PARTIE :

Détails expérimentaux 25

I. Mesure de l'activité catalytique 26

I. 1. Vue d'ensemble du système de mesure 26
I. 2. Description des appareils 26
I. 3. Conditions opératoires 31
I. 4. Analyses et expression des résultats 32
I. 5. Critères de validité des résultats expérimentaux 34

II. Etude physico-chimique des masses catalytiques 42

II. 1. Propriétés macroscopiques des catalyseurs 42
II. 2. Propriétés massiques des catalyseurs 43

III. Méthodes de préparation des catalyseurs 47

III. 1. Remplacement de l'ammonium par le cobalt dans le thiomolybdate d'ammonium 47
III. 2. Remplacement de l'ammonium par le cobalt dans le dithiomolybdate d'ammonium 50
III. 3. Préparation du thiomolybdite de cobalt 50
III. 4. Préparations utilisant le sulfure d'ammonium comme agent sulfurant 50
III. 5. Choix d'une méthode de préparation standard 52

TROISIEME PARTIE :

Activité catalytique et propriétés caractéristiques des sulfures de molybdène et de cobalt 55

I. Etude de l'activité catalytique des sulfures de molybdène et de cobalt 56

I. 1. Mise en évidence expérimentale d'une synergie entre les deux sulfures 56
I. 2. Comparaison de l'activité catalytique des sulfures avec celle des catalyseurs supportés : variations en fonction du rapport Co/Co + Mo 59

II. Etude de la masse catalytique 63

II. 1. Teneur en soufre 63
II. 2. Diffraction des rayons X 63
II. 3. Diffraction des électrons 63
II. 4. Résonance paramagnétique électronique 64
II. 5. Discussion des résultats 66

III. Etude des catalyseurs cristallisés 67

III. 1. Introduction 67
III. 2. Mesure de l'activité catalytique 67
III. 3. Etude physico-chimique des catalyseurs 70

IV. Discussion des résultats 81

IV. 1. Comportement catalytique et propriétés des catalyseurs amorphes 81
IV. 2. Comportement catalytique et propriétés des catalyseurs cristallisés 81
IV. 3. Prospectives 82

QUATRIEME PARTIE :

Etude de la genèse des catalyseurs 83

I. Généralités et détails expérimentaux 84

II. Influence du rapport Co/Mo sur la cinétique de la réduction par l'hydrogène du système MoO_3-$CoMoO_4$ 86

III. Influence du rapport Co/Mo sur la cinétique de la réduction-sulfuration par le mélange hydrogène-sulfure d'hydrogène du système MoO_3-$CoMoO_4$ 88

CONCLUSION GENERALE 91

ANNEXE :

Détermination de la surface spécifique d'un catalyseur macroporeux à partir de sa courbe de répartition poreuse 95

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 101

INTRODUCTION

Le présent travail est une contribution à l'étude de la phase active dans les catalyseurs d'hydrodésulfuration.

La désulfuration des diverses fractions issues de la distillation du pétrole brut est effectuée grâce à la transformation catalytique par l'hydrogène des composés organiques sulfurés présents dans la charge. Cette réaction a pour résultat de former du sulfure d'hydrogène facilement séparable des hydrocarbures.

Les hydrodésulfurations sont très largement utilisées en raffinage. Les charges annuellement traitées sont en augmentation constante. L'intensification récente de la lutte contre la pollution atmosphérique incite en effet les raffineurs, à réaliser des hydrodésulfurations sur des tonnages de plus en plus importants et sur des produits de plus en plus difficiles à traiter.

L'importance des procédés d'hydrodésulfuration apparaît également lorsqu'on considère le tonnage des catalyseurs consommés annuellement. Pour la seule année 1967, on estimait à 15 000 tonnes, la quantité de catalyseur consommé dans les unités d'hydrodésulfuration (1). Ce chiffre comprend à la fois les catalyseurs constituant le garnissage de nouveaux réacteurs et ceux destinés au remplacement des catalyseurs usés.

Les formules des catalyseurs mis au point pour de telles réactions sont nombreuses, comme on le verra dans la première partie, cependant, le catalyseur industriel le plus utilisé associe l'oxyde de cobalt CoO et l'oxyde de molybdène MoO_3 déposés sur un support, en général de l'alumine. Ce genre de catalyseur subit, avant utilisation, une activation par chauffage vers 400° C sous atmosphère réductrice et sulfurante. Cette activation a pour effet de transformer les oxydes en sulfures, lesquels sont les espèces thermodynamiquement stables dans les conditions de l'opération catalytique.

Si les catalyseurs sous la forme de leurs précurseurs oxydés ont fait l'objet de nombreux travaux (2 à 6), en revanche, le catalyseur

proprement dit, c'est-à-dire la forme sulfurée qui est la forme stable dans les conditions réactionnelles, n'a été que peu étudiée. Les conclusions émises varient avec les auteurs (2, 3, 6, 7, 8) et personne jusqu'à maintenant n'a pu donner d'explication satisfaisante quant au rôle des deux sulfures présents sur le catalyseur. C'est ce point que le présent travail vise à éclaircir.

Nous avons limité notre domaine d'investigation aux catalyseurs associant le cobalt et le molybdène sous forme de sulfures. Nous avons de plus cherché à nous affranchir de toutes les perturbations que le support pouvait apporter au système des sulfures, par suite de son acidité et de sa texture. Pour ce faire, nous avons été amenés à nous intéresser aux différentes méthodes de préparation des sulfures mixtes, afin de pouvoir mettre au point la synthèse simultanée de masses associant les sulfures de molybdène et de cobalt.

Le présent mémoire comprendra quatre grandes parties.

La première partie sera consacrée à la bibliographie. On y fera le point sur les hydrodésulfurations d'une part, et d'autre part, sur les méthodes générales de synthèse des sulfures mixtes.

La seconde partie traitera des questions expérimentales : nature de l'appareillage utilisé, performances et préparation des différents échantillons de catalyseurs.

Enfin, la troisième partie aura trait à l'étude de l'activité catalytique et des propriétés physico-chimiques des phases que nous avons préparées. Elle visera à mettre en évidence des corrélations entre l'activité catalytique et divers paramètres.

Avant de conclure, nous exposerons succintement les résultats obtenus dans l'analyse cinétique de quelques réactions gaz-solide. Nous montrerons qu'il est possible, de cette manière, de faire encore un pas de plus dans la compréhension du fonctionnement du système catalytique étudié.

PREMIERE PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

I. - LES REACTIONS D'HYDRODESULFURATION ET LEUR CATALYSE

I. 1. VUE D'ENSEMBLE DES REACTIONS MISES EN JEU

I. 1. 1. Nature des molécules soufrées contenues dans le pétrole

La présence de molécules soufrées dans le pétrole brut et les produits issus de son raffinage, a été mise en évidence par Mabery (9) au début de ce siècle. Il fut l'un des premiers à identifier un certain nombre de molécules contenant un ou plusieurs atomes de soufre. Depuis lors, grâce à l'augmentation des possibilités et des performances de la chimie analytique, l'inventaire des espèces soufrées identifiées n'a cessé de s'allonger. Toutes les structures possibles pour les molécules sont présentes (10) : thiols, sulfures, polysulfures, dérivés du thiophène,etc. La grande majorité de ces molécules se trouve à l'origine dans le pétrole brut traité. Cependant, du fait que beaucoup de pétroles bruts renferment du soufre à l'état élémentaire, un certain nombre de molécules sulfurées peuvent se former pendant les opérations de distillation, par réaction entre le soufre et certains hydrocarbures.

I. 1. 2. Thermodynamique de l'hydrodésulfuration

Si on considère la réaction :

$$\text{composé sulfuré} + H_2 \rightarrow \text{hydrocarbure saturé} + H_2S$$

les valeurs de la variation d'énergie libre, quel que soit le composé sulfuré envisagé, indiquent que la transformation est totale dans une large zone de température et de pression d'hydrogène (10).

Dans le cas de composés sulfurés saturés, il apparaît aux très hautes températures, une réaction compétitive de décomposition thermique fournissant des hydrocarbures insaturés et du sulfure d'hydrogène. Dans ces

mêmes conditions, les sulfures aliphatiques peuvent être transformés en thiols de poids moléculaires plus faibles et en oléfines. Ceci est également observé pour les disulfures, thermiquement très instables.

Certaines réactions de condensation, comme la réaction de deux molécules de thiol pour former un sulfure aliphatique :

$$2\ RSH \rightarrow RSR + H_2S$$

sont thermodynamiquement possibles.

Il n'existe donc pratiquement pas de limitation thermodynamique aux réactions de l'hydrogène avec les thiols, sulfures, disulfures et composés du thiophène, réactions qui conduisent à la formation d'hydrocarbures saturés et de sulfure d'hydrogène.

Les indications générales qui viennent d'être données s'appuient sur un nombre important d'études. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Cope et Farkas (11) qui convertissent une série de thiols en hydrocarbures saturés sur de nombreux catalyseurs, sous une pression d'hydrogène comprise entre 100 et 200 atmosphères et une température de 260° C. Des sulfures plus complexes encore, comme ceux de benzyle-n-octyle, de phényle-n-décyle et de diheptyle, sont convertis en hydrocarbures saturés et en sulfure d'hydrogène dans des conditions expérimentales très voisines (12).

I. 1. 3. Réactions accompagnant l'hydrodésulfuration

Les conditions opératoires et la nature des catalyseurs utilisés pour la réalisation des réactions d'hydrodésulfuration sont telles, que d'autres réactions peuvent se produire sur la charge traitée.

Lorsque la charge renferme des oléfines, celles-ci peuvent être hydrogénées. Dans le cas de la désulfuration des fractions lourdes, les aromatiques présents subissent généralement eux aussi, une hydrogénation (13).

Parallèlement aux réactions d'hydrodésulfuration, on peut assister à une hydrodéazotation des charges lorsque celles-ci renferment des composés organiques azotés (14).

En cas de présence d'organométalliques, il se produit une hydrogénolyse de ces composés. C'est ce que l'on désigne par le terme d'hydrodémétallisation.

A haute température, on observe en outre dans certains cas, la rupture de liaisons C - C (15) : il s'agit de la réaction d'hydrocracking, réaction qui se manifeste surtout lorsque le support du catalyseur est très acide (silice-alumine).

L'acidité du support peut également favoriser diverses réactions d'isomérisation des paraffines (16).

Compte tenu de l'existence de ces différents types de réactions, on regroupe souvent sous le terme d'hydrotraitement, l'ensemble des opérations dans lesquelles l'hydrodésulfuration n'est pas la seule transformation recherchée.

I. 2. LES CATALYSEURS

I. 2. 1. Nature des catalyseurs industriels

Tous les catalyseurs d'hydrodésulfuration actuellement utilisés associent, initialement sous forme d'oxydes, un métal du groupe VI b (molybdène ou tungstène) à un métal du groupe VIII (cobalt ou nickel) déposés sur un support. Les brevets décrivant leur technique de fabrication sont très nombreux. Les premiers ont été déposés dès 1930 par la société allemande "I. G. Farbenindustrie" (18, 19). Ils couvraient surtout des procédés d'hydrogénation ou d'hydrocracking. Depuis ce temps, les méthodes de préparation ont sans cesse été perfectionnées, comme l'indiquent les quelques centaines de brevets qui ont été déposés depuis.

Actuellement, il semble que tous les catalyseurs utilisés soient préparés suivant l'une ou l'autre des deux grandes méthodes suivantes. La première consiste en l'imprégnation d'un support avec un ou plusieurs sels solubles des éléments métalliques que l'on veut déposer. Cette imprégnation est suivie d'un sèchage et d'une calcination pour décomposer les sels en oxydes. La seconde consiste à malaxer un précurseur du support à l'état de gel, avec une solution contenant le ou les sels des éléments que l'on désire introduire dans le catalyseur final. La pâte obtenue après malaxage est en général extrudée puis séchée et calcinée.

Des catalyseurs comportant d'autres éléments métalliques que ceux mentionnés ci-dessus ont été étudiés. C'est ainsi que Zimmerschied a déposé deux brevets sur l'utilisation du titanate de cobalt ou de nickel (20) et du zirconate de cobalt (21). Hansford a mis au point un catalyseur d'hydrodésulfuration composé de V_2O_5 déposé sur alumine en présence de faibles quantités de MgO (22). A la même époque est apparue une série de brevets dans lesquels on utilise un catalyseur contenant des sulfures de platine et de palladium (23, 24).

A partir de 1960, la tendance est à la réalisation de catalyseurs contenant trois métaux comme, par exemple, les associations Ni-Co-Mo ou Fe-Co-Mo (25). Il semblerait en effet, en se basant sur l'examen des activités catalytiques, que le nickel ou le fer aient un effet promoteur sur les catalyseurs au cobalt et au molybdène (26).

Les recherches actuelles ne portent plus sur l'utilisation d'éléments catalytiques nouveaux, mais plutôt sur une optimisation des formules de type $CoO-MoO_3-Al_2O_3$. On peut distinguer deux grandes voies suivies pour chercher à réaliser cette optimisation. La première consiste à améliorer les performances des catalyseurs d'hydrodésulfuration en agissant sur le support. Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus en utilisant comme support des silicates de magnésium, en particulier des métasilicates et des orthosilicates (27). La seconde voie passe par l'étude des phases déposées. Nous présentons la synthèse des résultats obtenus dans le paragraphe qui suit.

I. 2. 2. Etude des catalyseurs Co-Mo-Al_2O_3

Nous utiliserons dans la suite du texte, l'écriture symbolique Co-Mo-Al_2O_3 pour désigner les catalyseurs d'hydrodésulfuration constitués d'un support en alumine sur lequel ont été déposés de l'oxyde de molybdène et de l'oxyde de cobalt.

Nombreux sont les travaux consacrés à la détermination des espèces chimiques présentes sur le catalyseur ainsi qu'aux variations de l'activité catalytique en fonction du rapport Co/Mo des métaux déposés sur le support.

La littérature et les brevets (28) mentionnent d'innombrables formules catalytiques dans lesquelles les rapports atomiques Co/Mo varient de 0, 2 à 5 (29). La valeur de ce rapport, pour laquelle l'activité catalytique optimale est observée par les divers auteurs, est très variable. D'après Mann (30),

cette valeur serait égale à l'unité, mais comme le signale très justement cet auteur, l'activité catalytique dépend en général davantage de la méthode de préparation du catalyseur, que du rapport Co/Mo lui-même. C'est ainsi qu'Andrews (31) trouve un rapport Co/Mo optimum de 2/3 alors qu'Ahuja (32, 33) le situe à 0, 25.

La première étude détaillée de la composition et de l'activité des catalyseurs $Co-Mo-Al_2O_3$ a été réalisée par Richardson (2). L'auteur utilise les mesures de susceptibilité magnétiques pour déterminer la nature et la composition des constituants du catalyseur. Les composants identifiés sont : Al_2O_3, $CoAl_2O_4$, CoO, MoO_3 et $CoMoO_4$. Le cobalt existerait en outre sous une forme différente que l'auteur appelle "cobalt non réductible". Le composant actif du catalyseur serait une forme complexe de MoO_3 promue par la fraction "non réductible" de l'oxyde de cobalt présent dans le catalyseur. Ce complexe pourrait se sulfurer pendant l'activation du catalyseur et donner naissance à un sulfure mixte entre le cobalt et le molybdène qui constituerait l'espèce active.

A la suite d'une étude spectroscopique réalisée sur un même type de catalyseur, Ashley et Mitchell (4) ne détectent pas d'indice favorable à l'existence d'un composé nouveau analogue à celui mentionné par Richardson.

Plus récemment, Lipsch et Schuit (3), en se basant également sur des résultats obtenus par spectroscopie, affirment ne pas trouver de molybdate de cobalt sur le catalyseur $Co-Mo-Al_2O_3$. Tout le molybdène serait présent sous forme de MoO_3 probablement déposé en couche monomoléculaire sur 20 % de la surface du support, alors que le cobalt serait régulièrement distribué dans l'alumine sous forme d'aluminate de cobalt. Toujours d'après ces mêmes auteurs, le cobalt ne participerait pas à la réaction catalytique. L'activation du catalyseur consisterait à créer des lacunes anioniques à la surface de l'anhydride molybdique par réduction sous hydrogène.

Ashley et Mitchell ne partagent pas ce point de vue. Dans un travail (5) réalisé à la même époque que celui de Lipsch, ces auteurs mettent en évidence une interaction entre le molybdène et le cobalt au sein du catalyseur sous la forme du précurseur oxydé. L'incorporation de cobalt (II) et d'ions molybdates sur une alumine γ ne sont pas deux processus indépendants. La quantité de chaque ion incorporé est influencée par la présence de l'autre. La stéréochimie du cobalt (coordination tétraédrique ou octaédrique) dépend de la quantité de cobalt et de molybdène incorporée et par suite de la composition de la solution d'imprégnation. Pendant la période de calcination du catalyseur, il se produit partiellement une oxydation du cobalt (II) en cobalt (III). L'amplitude de ce phénomène dépend à la fois de la quantité de cobalt déposé et de la présence ou de l'absence du molybdène.

Une étude par résonance paramagnétique électronique de la forme oxydée du catalyseur Co-Mo-Al_2O_3, permit à Ueda et Todo (6) d'en interpréter le fonctionnement en termes d'échange électronique entre les espèces superficielles. Cet échange est rendu possible par un transfert cyclique de charges entre la surface du catalyseur, constituée par les couples Mo^{6+}/Mo^{5+} et Co^{2+}/Co^{3+} d'une part et les réactifs adsorbés (H_2 et dérivés soufrés) d'autre part. Cependant, les auteurs émettent des réserves quant à l'extrapolation de leurs résultats aux catalyseurs travaillant dans les conditions industrielles. En particulier, d'après ces auteurs, la formation de Mo^{4+} (comme dans MoS_2) entraînerait une désactivation du catalyseur. On comprend mal dans ces conditions, la nécessité d'activer les catalyseurs industriels en les sulfurant lorsqu'ils ne sont pas déjà fournis à l'utilisateur sous forme sulfurée comme c'est le cas pour certaines sociétés (34).

La forme sulfurée des catalyseurs Co-Mo-Al_2O_3 n'a été que peu étudiée. On sait que l'hydrogène réduit le molybdate de cobalt vers 400° C en cobalt métallique et en MoO_2 (35). Lorsque l'hydrogène contient quelques pour cents d'hydrogène sulfuré, le molybdate de cobalt $CoMoO_4$ est transformé vers 400° C en un mélange de Co_9S_8 et de MoS_2. Dans ces mêmes conditions, Al_2O_3 et $CoAl_2O_4$ ne sont pas sulfurés alors que CoO donne Co_9S_8 et MoO_3 donne MoS_2. Ces composés forment les constituants des catalyseurs Co-Mo-Al_2O_3 après réduction et sulfuration. L'examen des activités catalytiques de ces composants pris individuellement montre que seul MoS_2 possède une bonne activité, laquelle est inférieure cependant à celle du catalyseur global. D'après Richardson (2), le vrai catalyseur serait un sulfure mixte de cobalt et de molybdène.

Tout récemment, Armour, Ashley et Mitchell (8) viennent de publier les premières conclusions de leur étude des catalyseurs sulfurés. Leurs résultats ne donnent lieu cependant à aucun progrès dans la vérification des hypothèses de Richardson. Ces auteurs ne sont pas parvenus à identifier sur le catalyseur, des espèces sulfurées bien définies. Tout comme Schuit et Lipsch (3), ces auteurs penchent en faveur d'un site catalytique constitué d'une lacune anionique. Celle-ci serait créée pendant les étapes de réduction-sulfuration.

I. 3. MECANISME DES REACTIONS D'HYDRODESULFURATION

I. 3. 1. Cinétique de l'hydrodésulfuration

En ce qui concerne la cinétique de l'hydrodésulfuration, les travaux les plus importants ont été réalisés par Kemball et ses collaborateurs

(36 à 39) sur catalyseurs MoS_2 et WS_2, ainsi que par Amberg (40 à 44) sur Cr_2O_3, MoS_2 et Co-Mo-Al_2O_3. Les principaux facteurs qui affectent la vitesse des réactions d'hydrodésulfuration sont :

- la concentration et la nature des composés sulfurés

Lorsque l'hydrogène est en grand excès, la vitesse de désulfuration est du premier ordre par rapport à la concentration en composés sulfurés. Ceci est vérifié à condition que la pression partielle de ces composés dans la charge soit inférieure à la valeur correspondant à la saturation de la surface du catalyseur (45, 46). On trouve des exemples de résultats illustrant ces conclusions dans les travaux de Griffith (35, 47, 48, 49) relatifs à l'hydrogénolyse de CS_2, CH_3SH et du thiophène. Les mêmes cinétiques indiquent par ailleurs que la vitesse de désulfuration est plus grande pour des sulfures à chaîne droite que pour des sulfures cycliques (39).

- la pression d'hydrogène

En général la vitesse des réactions de désulfuration croît avec la pression partielle d'hydrogène (50), du moins lorsque cette dernière est inférieure à une valeur située aux alentours de 30 kg/cm^2. Au-delà, la pression d'hydrogène ne semble plus avoir d'influence sur la vitesse de réaction (32).

- la pression d'oxygène

L'adjonction d'une faible quantité d'oxygène au mélange réactionnel entraîne une brusque augmentation de la vitesse d'hydrodésulfuration du thiophène sur catalyseur MoS_2 (42). La vitesse décroît ensuite lentement pour ne retrouver sa valeur initiale qu'au bout de quelques heures. Il est possible que l'oxygène favorise la désorption du sulfure d'hydrogène adsorbé sur le catalyseur, ou encore qu'il crée un oxysulfure superficiel qui serait très actif.

- la présence de sulfure d'hydrogène

A la suite des travaux d'Amberg (40, 42), il apparaît que le sulfure d'hydrogène est un poison pour des catalyseurs tels que MoS_2, Cr_2O_3 et Co-Mo-Al_2O_3. Il diminue les vitesses de désulfuration du thiophène et d'hydrogénation du butène.

I. 3. 2. Adsorption sur la surface du catalyseur

Le composé sulfuré généralement utilisé dans les études de l'adsorption est le thiophène. Ceci vient du fait qu'il est, d'une part, un des composés les plus représentatifs parmi ceux présents dans les charges réelles et, d'autre

part, que le mécanisme de sa désulfuration englobe celui de la désulfuration des thiols, comme on le verra plus loin.

I.3.2.1. Adsorption de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré

Les isobares d'adsorption de l'hydrogène entre 0 et 400° C, sur des catalyseurs tels que MoS_2 et MoO_2 + MoS_2 de même surface spécifique, ont été étudiés par Badger (51). La conclusion de ces travaux est que l'adsorption de l'hydrogène constitue l'étape limitative de la vitesse de désulfuration. Des travaux plus récents (41) montrent toutefois que l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré sont plus fortement adsorbés sur MoS_2 que ne le sont les hydrocarbures. Cet hydrogène, fortement adsorbé, ne participerait pas à la réaction d'hydrodésulfuration. L'hydrogène réactif serait un hydrogène faiblement adsorbé provenant de l'adsorption dissociative de H_2S et des mercaptans. Un argument en faveur de cette hypothèse est que dans le cas de MoS_2, la décomposition de l'éthanethiol donne des concentrations analogues d'éthane et d'éthylène, que la réaction se fasse ou non en présence d'hydrogène (37). Cette distinction entre l'hydrogène réactif et l'hydrogène fortement adsorbé pourrait être liée à l'adsorption sur les atomes métalliques pour la première forme et sur les atomes de soufre pour la seconde. Ceci a été en partie confirmé par Fripiat (52) qui met en évidence la formation de deux types de liaisons S - H par adsorption d'hydrogène sur MoS_2. La différentiation entre les deux types de liaisons est formulée en termes de différence d'environnement cationique des deux atomes de soufre.

I.3.2.2. Adsorption du thiophène

L'étude par spectroscopie infra-rouge des fréquences de vibration de la liaison C - H dans le thiophène adsorbé sur MoS_2, permet d'envisager la présence de trois types d'espèces adsorbées (53) désignés par les types A, B et C sur la figure 1-a. La proportion du type B croît lorsqu'on ajoute du cobalt à MoS_2 et lorsque MoS_2 est supporté sur alumine. Le type C prédomine sur MoS_2 pur.

Plus récemment, Fripiat (52), en étudiant l'adsorption du thiophène sur des films minces de MoS_2 et de GeS_x, n'a mis en évidence que les espèces adsorbées du type B et C.

I.3.3. Etapes limitatives de la vitesse de réaction

D'après les résultats mentionnés dans les paragraphes précédents, il semble que l'étape la plus lente soit l'adsorption de l'hydrogène qui

limite les réactions à la surface du catalyseur. L'adsorption du thiophène ainsi que la désorption du butène et de l'hydrogène sulfuré seraient des réactions très rapides comparées aux précédentes (41).

Un travail particulièrement intéressant est dû à Kemball (37) qui étudie la désulfuration de l'éthylmercaptan sur MoS_2 en présence d'un excès d'hydrogène, entre 200 et 300° C. L'auteur distingue trois étapes dans le mécanisme (figure 1-b) :

a) Adsorption du mercaptan
b) Réactions entre espèces adsorbées sur la surface du catalyseur
c) Désorption des produits de la réaction.

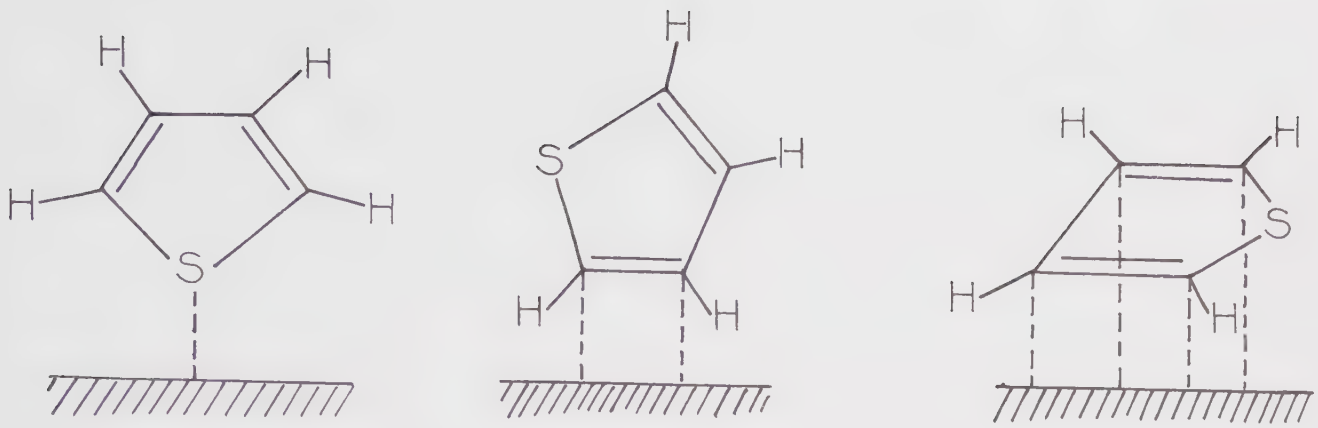
Dans chaque réaction élémentaire, les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse, sont du même ordre de grandeur. L'adsorption des produits et des réactifs (sauf l'éthylène) qui ne conduit pas à une dissociation n'est pas représentée sur le schéma de la figure 1-b. Elle donnerait lieu dans tous les cas à des réactions rapides et réversibles. Les atomes d'hydrogène adsorbés proviennent de l'adsorption dissociative de H_2S (réactions 10 et 4) et de celle de C_2H_5SH (réaction 1). L'éthane et l'hydrogène sulfuré sont formés par réaction entre espèces adsorbées. L'étape limitative de vitesse dans la formation de l'éthane et dans l'hydrogénation de l'éthylène est la réaction 9 ; dans la formation de l'éthylène, ce serait la réaction 5.

Dans le cas du thiophène et des composés thiophéniques, Kieran et Kemball (39) considèrent que la désulfuration est précédée par l'hydrogénation du cycle. La rupture de la liaison C - S donnerait alors un hydrocarbure aliphatique. Le schéma réactionnel proposé est indiqué sur la figure 2. Dans la rupture de la liaison C - S, la réaction 3 est considérée comme l'étape limitative. La réaction 4 donne des oléfines qui sont hydrogénées sur la surface du catalyseur en butadiène, butène et butane.

I.4. REALISATIONS INDUSTRIELLES

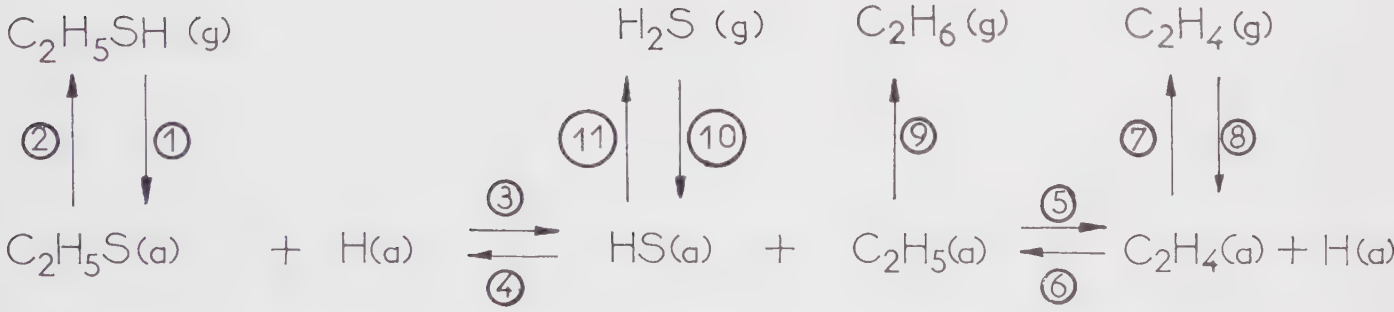
Il a fallu attendre les années 1950 pour voir se développer les hydrotraitements car l'hydrogène manquait aux raffineurs. Ce gaz est devenu disponible en grande quantité, donc à des prix suffisamment bas, lors de la mise en place des unités de reforming catalytique dans les raffineries. L'existence de ces unités a ouvert de nombreuses possibilités de traitements industriels faisant appel à ce gaz.

Le "flowsheet" de ces procédés est très largement décrit dans la littérature spécialisée. Après avoir traversé un préchauffeur, le mélange



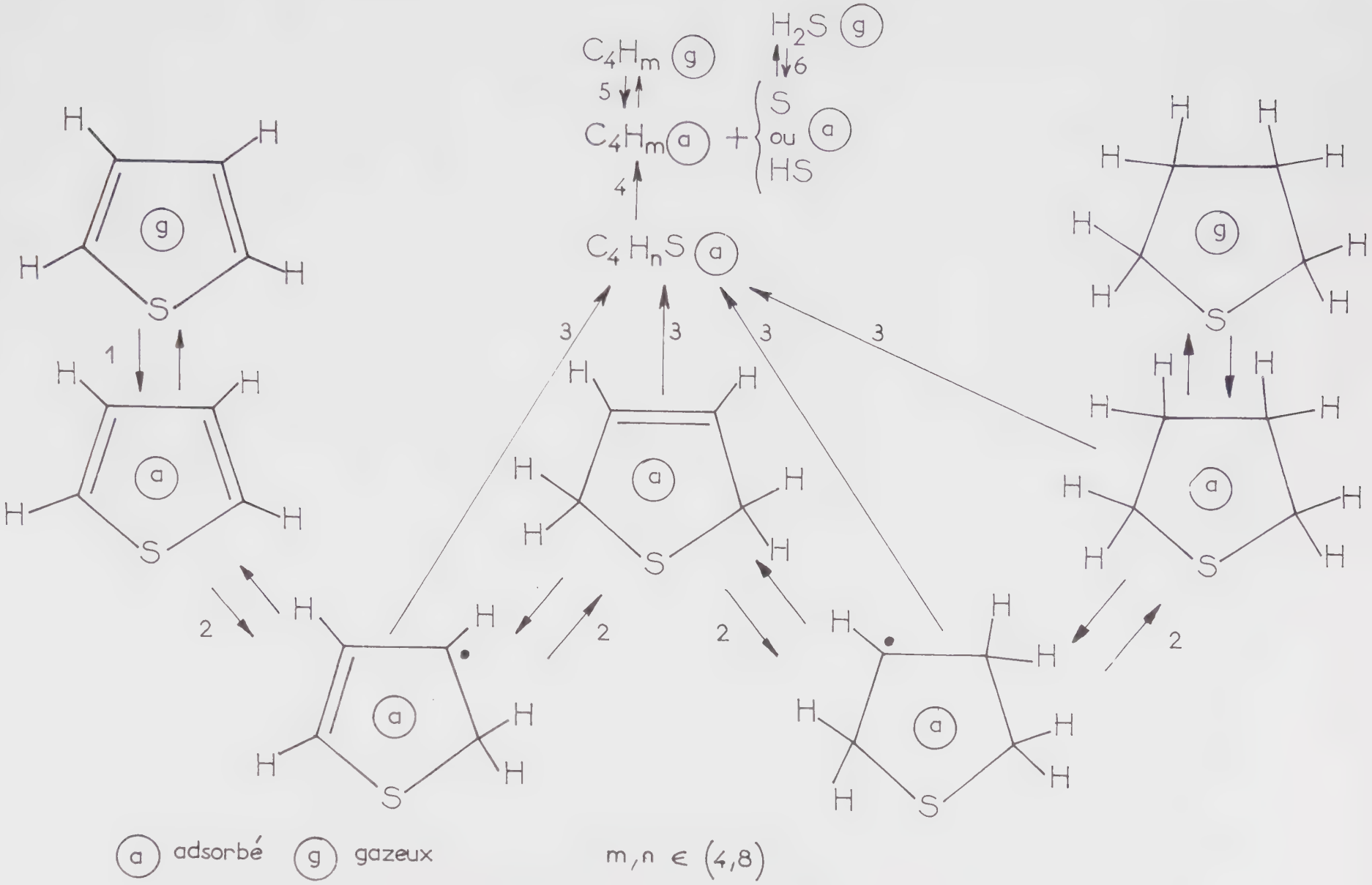
Adsorption du thiophène sur une surface catalytique

Figure 1 a



Désulfuration de l'éthylmercaptan

Figure 1 b



DESULFURATION du THIOPHENE

Figure 2

d'hydrocarbures et l'hydrogène arrive sous pression au contact du lit catalytique. A la sortie du réacteur, l'effluent passe à travers un ou plusieurs séparateurs où se réalise la séparation de l'hydrogène et des fractions légères, des hydrocarbures plus lourds. Les gaz recueillis sont généralement recyclés. Les paramètres opératoires sont situés dans les fourchettes suivantes :

- Pression : 10 à 200 atmosphères
- Température : 250 à 450° C
- Vitesse volumétrique horaire (VVH) : 0, 25 à 20 $(heure)^{-1}$
- Rapport volumique H_2 (CNTP)/Hydrocarbure : 10 à 200

1.4.1. Traitement des charges du reforming catalytique

Ce fut le premier type d'hydrotraitement qui apparut dans les raffineries. Sa mise en service a été simultanée à celle du reforming catalytique. La combinaison hydrodésulfuration-reforming présentait l'avantage de protéger le catalyseur au platine de l'unité de reforming tout en permettant d'éliminer le soufre de l'essence. Il importe en effet, pour éviter l'empoisonnement du catalyseur de reforming, de purifier la charge des composés sulfurés, azotés, ainsi que des composés métalliques qui peuvent s'y trouver.

L'excès d'hydrogène résultant du bilan de l'association reforming-hydrodésulfuration de la charge, a permi aux hydrotraitements de s'étendre à d'autres distillats.

1.4.2. Traitement des essences de cracking

Les essences de cracking catalytique et de "steam-cracking", sont riches en aromatiques, oléfines et dioléfines. En jouant sur les conditions opératoires de l'hydrotraitement on peut, tout en désulfurant la charge, produire, soit une essence stable, soit, après saturation des oléfines, une charge utilisable pour la récupération des aromatiques. Ces derniers sont ensuite séparés des paraffines par extraction au solvant. Ils constituent une matière première de choix pour la pétrochimie.

I.4.3. Traitement des kérosènes, pétroles lampants et carburéacteurs

L'hydrotraitement permet d'abaisser la teneur en soufre et en azote et d'améliorer la stabilité et l'odeur de ces produits. Dans le domaine

des carburéacteurs et des lampants, on réalise conjointement à la désulfuration, l'hydrogénation partielle des insaturés présents. Il en résulte une amélioration du pouvoir calorifique et du point de fumée.

I.4.4. Traitement des gas-oils moteur et des fuels domestiques

La désulfuration de ces produits s'avère impérative, le soufre constituant une source de pollution atmosphérique et une cause de corrosion des appareils d'utilisation. De plus, l'hydrotraitement améliore la couleur, l'odeur et l'indice de cétane de ces produits.

I.4.5. Traitement des distillats lourds

Ils constituent la charge des unités de cracking catalytique qui fournissent des produits plus légers (carburant auto, gaz-oil moteur, fuel-oil). Le prétraitement de ces charges élimine le soufre de ces produits et protège le catalyseur de cracking (silice-alumine, tamis moléculaire) contre l'empoisonnement par les composés métalliques et azotés.

I.4.6. Traitement des résidus sous vide

Les résidus sous vide constituent le soutirage de la colonne de distillation sous vide. Cette fraction qui contient de 1 à 10 % de soufre, constitue la majeur partie des fuels industriels. La combustion de ces fuels est responsable d'une grande partie de la pollution atmosphérique par le dioxyde de soufre. La demande croissante en fuel ainsi que les impératifs de lutte contre la pollution sont à l'origine de la mise au point d'un procédé de désulfuration des résidus. Le "flowsheet" est quelque peu différent des procédés que nous venons de voir (55). Ceci est dû à la nature même des molécules constituant le résidu. Les catalyseurs mis en œuvre sont du même type que ceux utilisés dans l'hydrotraitement des distillats plus légers. Seuls la texture du support et la nature du lit catalytique ont été modifiés.

I.4.7. Traitement des pétroles bruts

La désulfuration des pétroles bruts se heurte aux mêmes difficulités que celle des résidus. Elle ne s'en distingue que par le fait qu'une partie de la charge passe dans le lit catalytique à l'état gazeux. Ce type de procédé, étudié en unité pilote, n'a pas encore donné lieu à des développements

industriels. Son succès est lié à des impératifs économiques combinés à la sévérité des mesures anti-pollution qui entreront en vigueur dans certains pays (56).

I.4.8. Traitement des huiles lubrifiantes

Ce cas vient un peu en marge de notre propos car le traitement des huiles n'implique pas de désulfuration. L'hydrotraitement des huiles s'est substitué au traitement classique utilisant l'acide sulfurique et des terres absorbantes. Il améliore la qualité des produits obtenus, notamment en couleur, viscosité et point de congélation. Ces deux dernières qualités sont obtenues grâce à une réaction d'hydroisomérisation.

II. - LES SULFURES MIXTES
NATURE ET METHODES GENERALES DE PREPARATION

II. 1. GENERALITES SUR LES ASSOCIATIONS DE DEUX SULFURES

II. 1. 1. Définition d'un sulfure mixte

Nous désignerons par sulfure mixte, la combinaison associant dans une même phase cristalline, le soufre a deux ou plusieurs éléments métalliques. Cette combinaison peut être une solution solide, en proportions variables, d'une sulfure dans un autre sulfure métallique, ou bien être caractérisée par une stoechiométrie rigide. Dans ce cas elle donne lieu à un sulfure mixte, au sens strict du terme, que nous appellerons sulfure mixte vrai.

II. 1. 2. Les solutions solides de sulfures

La formation d'une solution solide entre deux sulfures s'observe lorsque les conditions suivantes sont réunies :

- même système cristallin ou à défaut même groupe de symétrie
- valeurs voisines des paramètres du réseau cristallin
- valeurs voisines du rayon atomique des éléments autres que le soufre
- similitude dans la nature de la liaison chimique entre chaque élément et le soufre.

L'absence de l'une de ces quatres conditions peut diminuer considérablement le domaine d'existence de la solution solide, voir même l'annuler.

Les règles mentionnées ci-dessus ne sont cependant pas absolues. Chaus et Sheka (57) les ont améliorées en introduisant la notion de "rayon effectif" des atomes. Celui-ci est calculé à partir d'une formule empirique où figurent le rayon ionique, le rayon covalent et le pourcentage d'ionicité de la liaison. La similitude des "rayons effectifs" des atomes

de deux sulfures simples, associée à la similitude des réseaux cristallins, constitue un critère plus décisif pour la possibilité de formation de solutions solides, en regard de l'ensemble des résultats expérimentaux.

II. 1. 3. Les sulfures mixtes vrais

Il n'existe pas, à notre connaissance, comme pour le cas des solutions solides, de règles permettant de prévoir l'existence d'un sulfure mixte vrai. Il a cependant été possible de classer ceux existant selon leur type de structure. Les structures les plus importantes sont :

- Les thiospinelles de formule générale AB_2S_4. Cette structure est formée d'un empilement compact cubique à faces centrées d'atomes de soufre. Les atomes de type A occupent un huitième des sites tétraédriques et ceux du type B, la moitié des lacunes octaédriques. Cette structure est appelée spinelle normale par opposition à la structure spinelle inverse dans laquelle la moitié des atomes B occupent les lacunes tétraédriques et l'autre moitié, ainsi que les atomes A, les lacunes octaédriques. A titre d'exemple, on peut citer $CuTi_2S_4$ (58) et $MnCr_2S_4$ (59) de structure spinelle normale et $CrAl_2S_4$ (60) ou $FeIn_2S_4$ (61), de structure spinelle inverse.

- Les sulfures mixtes de structure du type NiAs dans lesquels tous les sites octaédriques de l'empilement hexagonal compact d'atomes de soufre, sont occupés par les cations (figure 3-a). La structure NiAs et la structure spinelle sont polymorphes. Le passage de la première à la seconde se produit en général après un traitement à hautes pression et température (62). Tel est le cas par exemple pour CuV_2S_4 et pour les thiochromites de Mn, Co et Fe.

- Les sulfures mixtes de type cristallin Cr_3S_4 qui constituent une famille de composés à structure lacunaire ordonnée. Dans cette structure, comme dans celle du type NiAs, les cations occupent les sites octaédriques, mais trois sites sur quatre seulement sont occupés. Les lacunes ainsi formées se répartissent périodiquement comme le montre la figure 3 - b. Les thiotitanates MTi_2S_4 (M = Fe, Co, Ni) constituent des exemples caractéristiques de ce type de structure (63).

- Les sulfures mixtes de type cristallin CdI_2, qui eux aussi comportent des lacunes cationiques. Ces lacunes sont constituées de la moitié des sites octaédriques de l'assemblage hexagonal compact des atomes de soufre, les atomes métalliques occupant l'autre moitié. L'alternance d'un lit de sites inoccupés avec un lit de sites occupés se répète périodiquement le long de l'axe c de la structure (figure 3 - c).

D'autres structures cristallines ont été décrites. Elles ne sont cependant pas caractéristiques des sulfures mixtes, aussi ne les décrirons nous pas.

II. 2. LES METHODES GENERALES DE PREPARATION DES SULFURES MIXTES

Les méthodes de préparation que nous présentons sont classées en fonction de la nature de l'agent sulfurant. Chaque type de préparation est illustré de quelques exemples.

II. 2. 1. Sulfuration par le sulfure d'hydrogène

II. 2. 1. 1. Voie sèche

a) Sulfuration d'un alliage métallique

La sulfuration totale d'un alliage métallique se heurte au problème de la diffusion du sulfure d'hydrogène à travers la couche externe de sulfure formée sur l'alliage pendant les premiers instants de la réaction. Certains auteurs ont tenté de palier à cet inconvénient en utilisant un alliage finement divisé. Celui-ci est en général obtenu par attaque à la soude d'un alliage ternaire contenant de l'aluminium. Cette technique a été brevetée pour la fabrication de catalyseurs sulfurés (64) mais n'a pas, à notre connaissance, donné lieu à la synthèse de composés bien définis et identifiés.

b) Sulfuration d'un mélange d'oxydes simples

Les deux oxydes sont finement mélangés et portés à des températures de l'ordre de 1 000° C sous atmosphère d'hydrogène sulfuré. C'est par cette méthode que Bertaut a synthétisé le thiochromite de cobalt $CoCr_2S_4$ (65). Flahaut et ses collaborateurs l'utilisent également pour la synthèse de sulfures mixtes entre l'europium et les éléments trivalents des terres rares (66).

c) Sulfuration d'un oxyde mixte

Le traitement par le sulfure d'hydrogène des molybdates et tungstates alcalins, conduit à la formation des thiomolybdates et des thiotungstates correspondants (67).

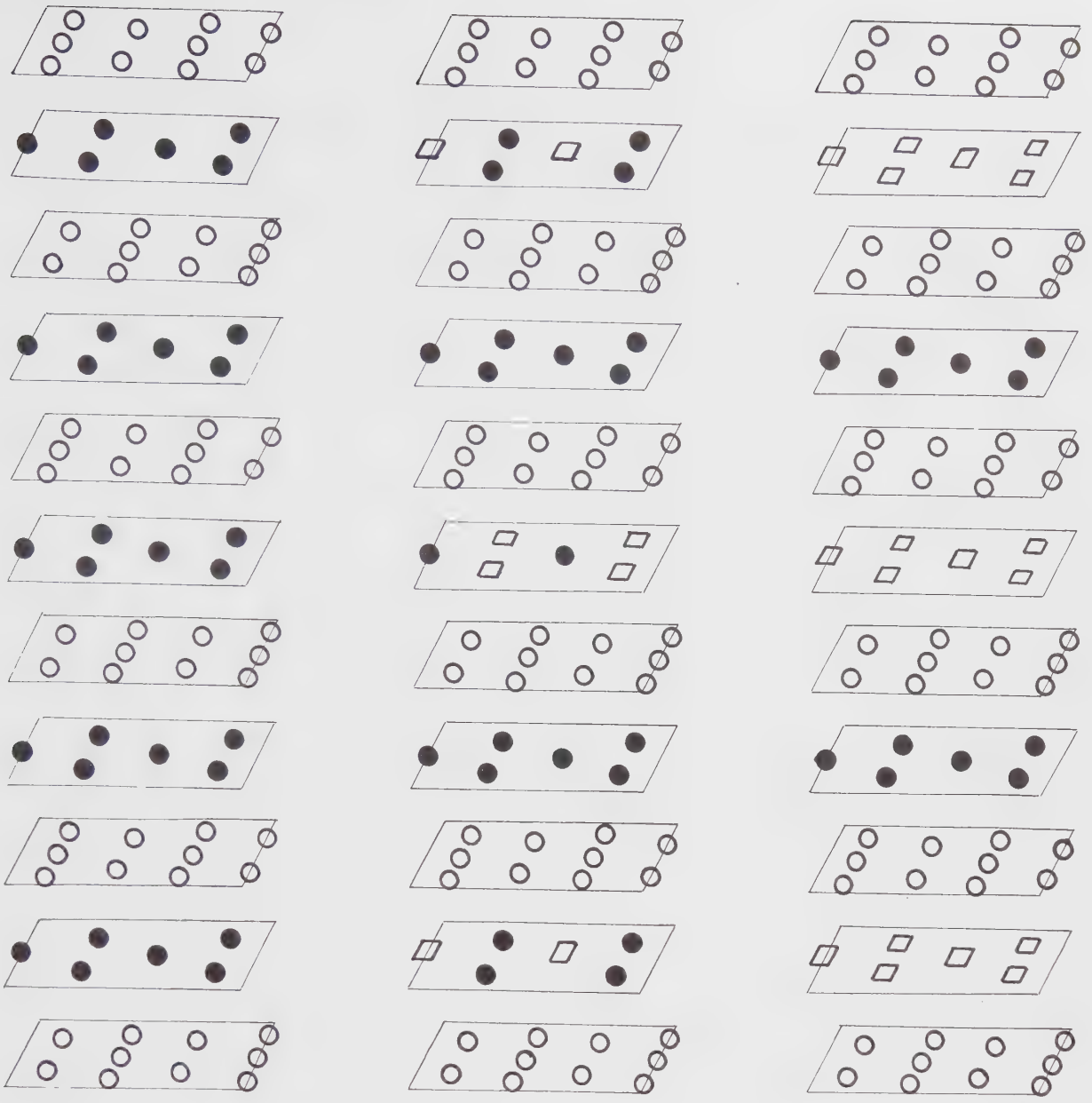


Figure 3

De la même manière, Pâris et ses collaborateurs préparent les thiochromites alcalins (Li, Na, K) CrS_2, en sulfurant vers 500° C, les bichromates alcalins correspondants, par action d'un mélange $H_2 + H_2S$ (68).

d) Sulfuration du mélange d'un sulfure simple et d'un métal

Cette méthode a été utilisée par Flahaut pour préparer des sulfures mixtes entre l'aluminium et les terres rares (69). En chauffant sous H_2S entre 1 200 et 1 250° C, un sulfure de terre rare M_2S_3 additionné de la quantité voulue d'aluminium en poudre, Flahaut obtient des sulfures tels que $LaAlS_3$, $CeAlS_3$, $PrAlS_3$, etc.

e) Décomposition et sulfuration d'un complexe organique

Les sels organiques utilisés sont généralement des complexes de l'acide oxalique qui associent les deux cations métalliques. Le sulfure mixte est issu de la décomposition thermique de ces sels sous sulfure d'hydrogène. Cette méthode de préparation a donné de bons résultats dans la synthèse de thiochromites tels que $ZnCr_2S_4$ ou $CoCr_2S_4$ (70).

Plus récemment, Pâris a décrit une méthode qui permet d'obtenir des sulfures mixtes entre divers éléments des lanthanides, par sulfuration d'oxycarbonates mixtes amorphes. Ces précurseurs sont eux-mêmes obtenus par pyrolyse d'un citrate mixte amorphe (71).

f) Décomposition et sulfuration d'un complexe minéral

Le coprécipité des sulfates de deux éléments métalliques peut constituer un bon précurseur pour la préparation d'un sulfure mixte. Bouchard (72) a obtenu une série de solutions solides de formules $Fe_xCo_{1-x}S_2$ par décomposition sous H_2S du coprécipité des sulfates de fer et de cobalt.

II. 2. 1. 2. Voie humide

a) Sulfuration en solution aqueuse d'un sel soluble

Les thiomolybdates et thiotungstates alcalins peuvent être préparés par action de l'hydrogène sulfuré sur une solution aqueuse du molybdate ou du tungstate correspondant (75).

Le thiomolybdate d'ammonium est préparé par barbottage d'hydrogène sulfuré dans une solution ammoniacale de paramolybdate d'ammonium. La solution se colore rapidement en rouge sang. Si on prolonge le

passage de gaz, $(NH_4)_2\ MoS_4$ cristallise sous forme d'aiguilles rouges facilement isolables (76). Par une méthode analogue, mais en ajoutant du sulfate de cuivre à la solution de paramolybdate d'ammonium, on provoque la cristallisation de thiomolybdate d'ammonium cuivreux (77).

II. 2. 2. Sulfuration par d'autres agents sulfurants

II. 2. 2. 1. Le soufre

Beaucoup de sulfures mixtes sont obtenus par union directe des éléments. Un tube de silice contenant les quantités voulues de soufre et de métal est scellé sous vide puis chauffé entre 800 et 1 100° C suivant les cas, pendant un temps suffisamment long pour obtenir une masse homogène. Gentile et Stafsudd ont de la sorte préparé des sulfures mixtes d'argent et d'arsenic ou d'antimoine tels que Ag_7AsS_6 ou Ag_3SbS_3 (78). Cette méthode a également été utilisée avec succès par Bertaut (79) pour synthétiser Mn_2GeS_4, par Koudelka et Frumar pour synthétiser $Pb_2As_2S_5$ (80) et par Bunin pour synthétiser $TlSbS_2$ et $TlBiS_2$ (81).

Dans certains cas, l'un ou les deux éléments engagés dans la préparation sont déjà sous forme de sulfure. Un apport de soufre élémentaire est souvent nécessaire pour assurer la stoechiométrie du sulfure mixte que l'on désire préparer. Cette méthode a été utilisée par Bronger (82) pour synthétiser $KFeS_2$, $RbFeS_2$ et $CsFeS_2$, par Shand (83) pour synthétiser $CdIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ et $CdCa_2S_4$, et par Berkooz (84) pour la synthèse de $EuNb_2S_4$.

L'action sulfurante du soufre peut également être mise à profit sur des oxydes ou des sels minéraux. Schubert et Hoppe (99) décrivent une méthode de préparation de sulfures mixtes entre l'indium et les alcalins, dans laquelle on fait réagir à 800° C sous argon, un mélange de In_2O_3, d'un carbonate alcalin et de fleur de soufre.

II. 2. 2. 2. Le sulfure de carbone

Il constitue l'agent de sulfuration le plus utilisé après le sulfure d'hydrogène. Son action sulfurante a été mise à profit sur un grand nombre de composés. Sergent et Prigent (85) l'utilisent en phase vapeur, pour préparer des thiomolybdites et des thiotungstites alcalins par sulfuration des molybdates et tungstates correspondants. Toujours en phase vapeur, le sulfure de carbone a permis la préparation de sulfures mixtes entre l'uranium et les alcalino-terreux, tels que CaU_2S_5, par sulfuration des

diuranates alcalino-terreux correspondants (86). D'une façon analogue, $BaUS_3$ a pu être obtenu par sulfuration du monouranate de baryum (87).

Une autre façon de mettre en œuvre le sulfure de carbone consiste à en saturer un gaz inerte. White et Pinch (88) saturent de sulfure de carbone un courant gazeux d'argon. Celui-ci est ensuite utilisé pour sulfurer à 800° C un mélange de Li_2CO_3 et de Cr_2O_3 pour former le sulfure mixte $LiCrS_2$. Cette même technique est utilisée avec succès par Takahashi, Oka, Yamada et Ametani (102) pour la transformation des oxydes mixtes de formule $LaMO_3$ (M=Cr, Mn, Fe, Co) en sulfures mixtes de formule $LaMS_3$.

II. 2. 2. 3. La thiourée

Chamberlain et Skarman (89) décrivent un procédé d'obtention de couches minces de $CdIn_2S_4$ par vaporisation sur un support de thiourée contenant les deux sels, puis décomposition thermique du dépôt.

II. 2. 2. 4. Le sulfure d'ammonium

Il est utilisé pour les sulfurations en solution. Les thiosels de molybdène, de tungstène ou de vanadium peuvent être préparés par action du sulfure d'ammonium sur une solution molybdique, tungstique ou vandique (90).

II. 2. 2. 5. Autres agents sulfurants

D'autres agents sulfurants pourraient être, en principe, utilisés de la même manière. A notre connaissance, ils n'ont cependant été utilisés que pour la préparation de sulfures simples. Parmi les plus importants il convient de relever :

- le thiosulfate de sodium. Il est possible de préparer le sulfure de rhénium par réaction d'une solution acide de $KReO_4$ avec une solution de thiosulfate de sodium (91).

- la thiocaprolactame. Elle a été utilisée pour précipiter le sulfure de cadmium à partir d'un sel en solution (92).

- le trithiocarbonate de potassium (93).

- la thioacétamide (94).

Ces deux derniers peuvent être substitués à l'hydrogène sulfuré pour la précipitation des sulfures.

II. 2. 3. Obtention de sulfures mixtes en l'absence d'agents sulfurants

II. 2. 3. 1. Voie sèche

a) Insertion d'atomes métalliques dans le réseau d'un sulfure simple

Certains sulfures simples ont une structure qui présente la possibilité d'accueillir des atomes métalliques étrangers. C'est le cas par exemple, du disulfure de titane TiS_2. L'action, sur ce sulfure, de solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide mène à des composés d'insertion de formule M_xTiS_2 (95). On peut également réaliser l'insertion de métaux de transition. Le métal pulvérulent et TiS_2 sont alors finement mélangés et soumis à un chauffage à haute température. De cette manière, Danot et Rouxel (96) ont synthétisé les sulfures (Fe, Co, Ni) Ti_4S_8 et $(Fe, Co, Ni)_3$ Ti_4S_8.

b) Réaction entre deux sulfures à l'état solide

La méthode de préparation utilisée consiste à faire réagir à chaud et sous vide, deux sulfures simples entre eux. L'étude des réactions entre les sulfures d'uranium et de nickel, effectuées en tubes de silice scellés sous vide, à la température de 800° C, a conduit Tridot (97) à la mise en évidence de phases inédites dans le système uranium-nickel-soufre.

Au lieu de travailler sous vide, on peut également faire réagir les deux sulfures simples sous atmosphère protectrice. Le sulfure d'hydrogène est souvent utilisé. Le chauffage entre 1300 et 1400° C sous H_2S du mélange de FeS et de Ce_2S_3 conduit à la formation d'un sulfure mixte $FeCe_4S_7$ (73). C'est par ce type de réaction qu'on a pu préparer les sulfures mixtes entre le fer, le cobalt et le nickel et les éléments des terres rares du groupe cérique.

De la même manière, le mélange des sulfures Cu_2S et L_2S_3 (L = Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) conduit, par chauffage à 1 200° C sous atmosphère d'hydrogène sulfuré, aux sulfures mixtes $CuLS_2$ (74).

Ces réactions à l'état solide présentent l'inconvénient d'être lentes. Elles nécessitent quelquefois un frittage préalable des deux sulfures simples et un chauffage pendant plusieurs semaines à des températures souvent supérieures à 1 000° C (98). Il peut être avantageux dans certains cas, d'augmenter la mobilité des réactifs en faisant appel à des techniques de transport en phase gazeuse. Ces techniques sont souvent utilisées pour la synthèse de monocristaux (103).

c) Réduction par l'hydrogène de sulfures mixtes riches en soufre

Divers sulfures mixtes entres le potassium et le molybdène ont été préparés par réduction sous hydrogène du thiomolybdate de potassium K_2MoS_4. Bronger et Huster (101) décrivent avoir obtenu de la sorte, les sulfures $K_6Mo_3S_{10}$ et $K_3Mo_4S_8$.

II. 2. 3. 2. Voie humide

La méthode consiste à substituer un cation par un autre sur un sulfure mis en solution. Gattow et Franke (100) ont de la sorte préparé les thiotungstates de potassium, de caesium et de thallium, en faisant agir sur une solution de thiotungstate d'ammonium, un hydroxyde ou un sel des cations correspondants.

DEUXIEME PARTIE

DETAILS EXPERIMENTAUX

I. - MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

I. 1. VUE D'ENSEMBLE DU SYSTEME DE MESURE

Nous avons choisi, pour mesurer l'activité de nos masses catalytiques, deux types d'appareils. L'un travaille sous pression atmosphérique et l'autre sous haute pression. L'appareil sous pression atmosphérique, de petite dimension, est utilisé pour effectuer une première comparaison de l'activité catalytique des préparations réalisées en vue de la mise au point d'une méthode de synthèse satisfaisante. L'appareil sous haute pression sert à l'étude de l'activité catalytique proprement dite.

I. 2. DESCRIPTION DES APPAREILS

I. 2. 1. Appareil sous pression atmosphérique (figure 4)

Il est réalisé en verre pyrex et en acier inoxydable. L'assemblage de ses différentes parties est réalisé, soit au moyen de raccords verre-métal, soit par des rodages sphériques. Ces rodages ne sont pas graissés. Leur étanchéité est obtenue à l'aide d'un film de téflon.

Les principaux éléments constitutifs de l'appareil sont les suivants :

a) Réservoir de charge

La charge est stockée dans un flacon rempli de tamis moléculaire afin d'en éliminer toute trace d'eau. La quantité suffisante pour une expérience, 100 cm^3 environ, passe par gravité dans une éprouvette graduée. L'ensemble est maintenu sous faible courant d'argon, à la pression atmosphérique.

b) Pompe doseuse

La charge liquide est injectée dans le four de préchauffage au moyen d'une micropompe DCL permettant des débits de l'ordre de 0, 15 à 0, 75 cm^3/mn. Des contrôles de débit peuvent être faits régulièrement grâce à une pipette placée en parallèle sur la canalisation d'amenée de la charge.

c) Four de préchauffage

Après mélange avec l'hydrogène, la charge passe dans le four de préchauffage à travers un garnissage de billes de verre. Ce garnissage se trouve placé dans un tube en acier inoxydable vertical, dont la partie supérieure est reliée à un manomètre. Celui-ci donne une mesure de la perte de charge due au passage à travers le garnissage précédent et le lit catalytique.

d) Four de réaction

A la sortie du four de préchauffage, la charge pénètre dans le réacteur. Celui-ci se trouve placé dans une gaine en aluminium et l'ensemble est situé dans la partie centrale du four de réaction. Ce dernier est constitué d'un four Adamel avec programme permettant une montée en température lente, régulière et reproductible.

Un épiradiateur chauffe la canalisation qui relie les fours de préchauffage et de réaction afin d'éviter tout refroidissement du gaz et toute condensation de la charge.

e) Contrôle des débits gazeux

Il est effectué au moyen d'une vanne aiguille située en amont d'un débitmètre à bille. En fin de parcours, un compteur à gaz permet de mesurer les volumes gazeux des effluents.

I. 2. 2. Appareil sous haute pression (figure 5)

Il s'agit d'un appareil de type courant à l'Institut Français du Pétrole, commercialisé par la société Géomécanique. Il est construit entièrement en acier inoxydable.

a) Réservoir de charge et pompe

La charge est stockée dans un réservoir, en parallèle duquel se trouve une pipette graduée permettant le contrôle des débits liquides. Le réservoir alimente une pompe DCL dont le débit peut varier entre 0, 8 et 10 cm^3 par minute.

b) Four de réaction et réacteur

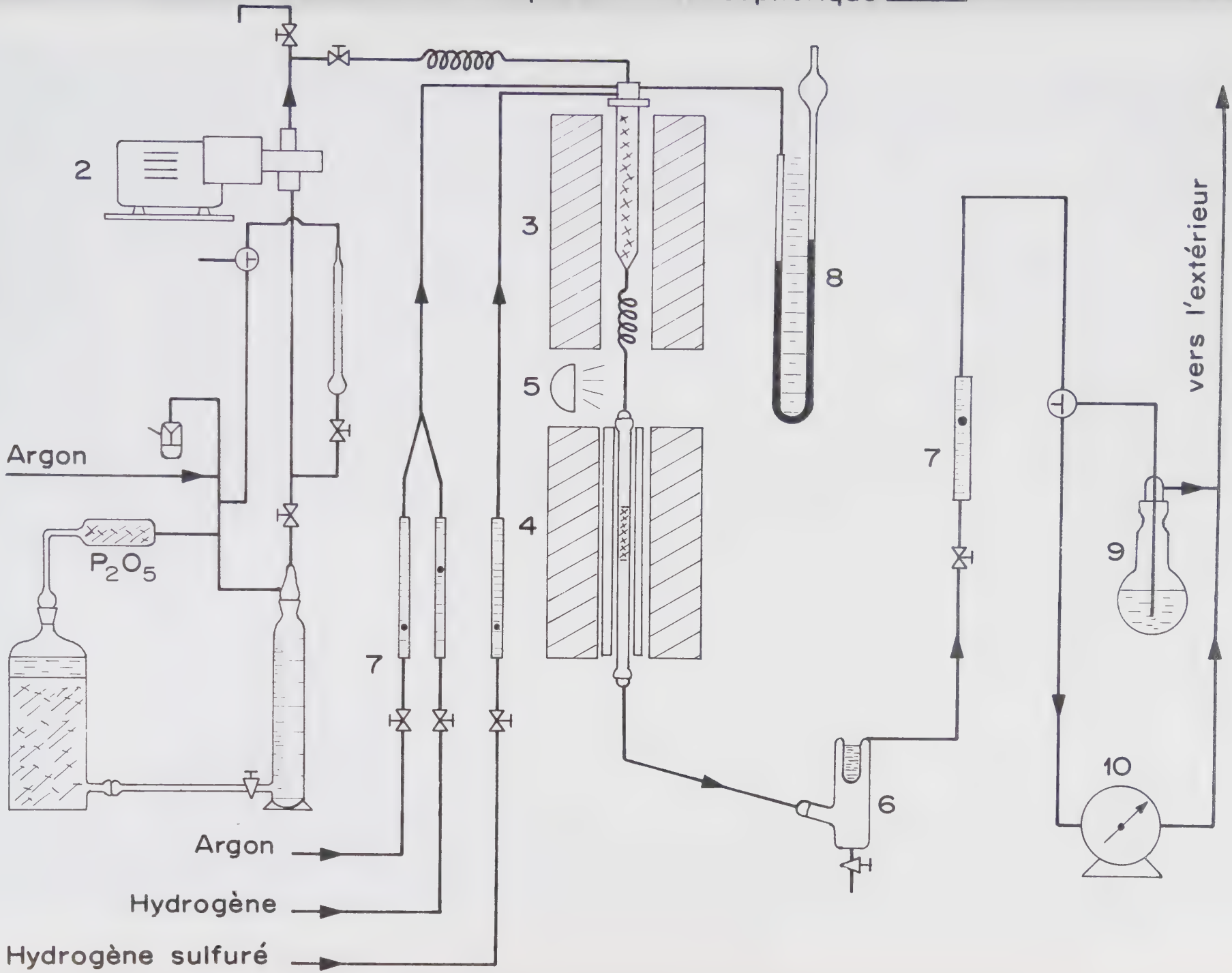
Le réacteur est disposé verticalement et utilisé dans les conditions "downflow". Il est entouré de trois fours toriques qui se succèdent. Leur régulation de température est assurée par un Pyrectron couplé à un

Figure 4

APPAREIL POUR LES TESTS CATALYTIQUES
SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE

Légende

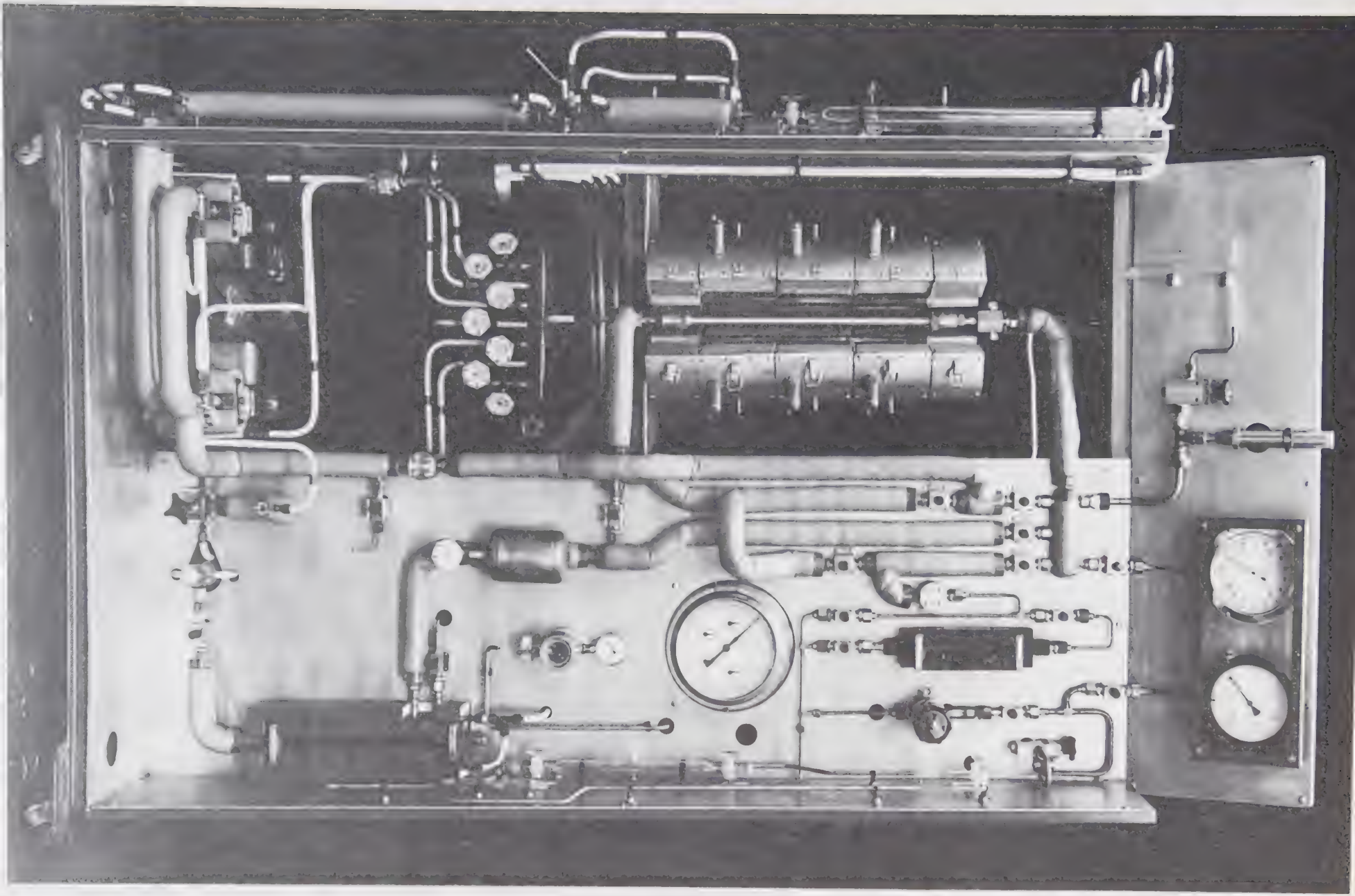
1. Charge conservée sur tamis moléculaire et sous argon
2. Micropompe doseuse DCL
3. Four de préchauffage
4. Four de réaction
5. Epiradiateur
6. Condenseur à azote liquide
7. Vannes et débitmètres à bille
8. Manomètre à mercure
9. Barbotteur à soude pour H_2S
10. Compteur à gaz



SCHEMA DE L'APPAREIL

Figure 5

UNITE DE TEST DES CATALYSEURS
SOUS PRESSION D'HYDROGENE



bilame. Le contrôle de la température est réalisé au moyen de trois thermocouples disposés à l'intérieur du réacteur par l'intermédiaire d'un doigt central. Le garnissage du reacteur est constitué de deux lits de billes de verre entre lesquels se trouve le lit catalytique.

c) Circuits d'alimentation et de recette

Au sommet du réacteur, la charge liquide se mélange à l'hydrogène. La pression de ce gaz est réglée au moyen d'un régulateur Grove. Son débit est déterminé par passage dans un débitmètre à bille. En pénétrant dans le réacteur, le mélange comprenant le gaz et la charge liquide rencontre le premier lit de verre. La fraction liquide se vaporise au contact des premières billes chauffées. Le reste du lit assure un mélange homogène des deux gaz.

A la sortie du réacteur, l'effluent passe dans un condenseur puis dans un séparateur gaz-liquide. La fraction gazeuse passe ensuite successivement dans un détendeur, une ampoule de prélèvement et un compteur à gaz. La fraction liquide peut être prélevée directement.

I. 3. CONDITIONS OPERATOIRES

I. 3. 1. Charge

Nous utilisons, dans tous les cas, une charge synthétique. La nature de ses constituants et leurs proportions relatives varient avec le type de catalyseur étudié. L'amplitude de chaque fonction catalytique est évaluée à partir de la transformation des molécules suivantes :

- le cyclohexène pour l'hydrogénation
- le cyclohexane pour l'isomérisation
- le thiophène pour la désulfuration
- le n-heptane, lorsqu'il est utilisé, intervient comme diluant ; son inertie ayant été vérifiée préalablement.

I. 3. 2. Rapport hydrogène sur hydrocarbure

Pour l'ensemble des tests catalytiques basse et haute pression, ce rapport est maintenu à 600 volumes d'hydrogène (CNTP) par volume d'hydrocarbure liquide. Cette valeur correspond à environ trois moles d'hydrogène par mole d'hydrocarbure.

I.3.3. Pression d'hydrogène et température

Les expériences sous pression atmosphérique sont effectuées à 320° C. Pour les essais effectués sous pression d'hydrogène, celle-ci est fixée à 30 kg/cm^2 compte tenu des considérations cinétiques exposés dans la première partie. La température est alors de 300° C.

I.3.4. Lit catalytique

Dans les deux types d'appareils, le catalyseur est mis en œuvre en lit fixe. Les particules de catalyseur, dont la granulométrie a été uniformisée par tamisage, ont un diamètre compris entre 0,6 et 1 mm pour le réacteur sous haute pression et entre 0,5 et 0,75 mm pour le réacteur sous pression atmosphérique.

I.3.5. Protocole d'essai des catalyseurs

Après mise en place du lit catalytique, le réacteur et l'ensemble des canalisations sont purgés à l'argon. Toujours sous argon, le catalyseur est ensuite porté à la température de réaction. L'instant pris comme instant initial est celui qui correspond au remplacement de l'argon par l'hydrogène et à la mise en marche de la pompe d'alimentation de la charge.

Le tableau I rassemble toutes les données opératoires.

I.4. ANALYSES ET EXPRESSION DES RESULTATS

I.4.1. Dosage par chromatographie en phase gazeuse

L'appareil utilisé est un Intersmat IGC 12 M avec détecteur à conductibilité thermique. La phase stationnaire est constituée de Carbowax 20 M déposé sur brique réfractaire. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- Température : 100° C
- Longueur de la colonne : 4,50 m
- Gaz vecteur : hélium
- Débit de gaz vecteur : 21/heure
- Pression en tête de colonne : 4 kg/cm^2.

Selon la nature de la charge traitée, les hydrocarbures dosés sont, dans l'ordre d'élution :

- Le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le cyclohexène et le thiophène.

- Le n-heptane, le cyclohexane, le cyclohexène et le thiophène.

I.4.2. Dosage du soufre

Le dosage du soufre dans la charge et l'effluent liquide est effectué au moyen de l'appareil mis au point par Martin et Floret (104) et commercialisé par la société PROLABO. Le principe du dosage est le suivant: la charge contenant le soufre sous forme d'un composé soluble est vaporisée dans un courant de gaz carbonique et la vapeur est brûlée dans l'oxygène au moyen d'un carburateur-brûleur. Les gaz de combustion sont aspirés dans un absorbeur contenant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Le soufre est ensuite titré dans la solution absorbante par une méthode de titrage indiquée par Fritz (105, 106) : dans cette méthode, l'ion sulfate est précipité à l'état de sulfate de baryum en milieu eau-acétone, par addition d'une solution titrée de perchlorate de baryum en présence de thorin (sel disodique de l'acide o-(2hydroxy-3-6 disulfo-1-naphtylazo) benzène arsonique) qui vire du jaune au rose. Avant titrage, l'échantillon est soumis à un barbotage d'azote qui permet l'élimination de l'hydrogène sulfuré dissous.

I.4.3. Expression des résultats

Nous exprimerons l'activité "globale" des catalyseurs par leurs taux de conversion définis comme suit :

Hydrogénation du cyclohexène (% en poids)
100 (cyclohexène initial - cyclohexène restant)/cyclohexène initial

Isomérisation du cyclohexane (% poids)
100 (méthylcyclopentane formé)/(cyclohexane + cyclohexène initiaux)

Hydrogénolyse du thiophène (% poids)
100 (thiophène initial - thiophène restant)/thiophène initial.

Nous utiliserons, pour comparer les catalyseurs, les grandeurs appelées, activité spécifique, définie comme le taux de conversion par unité de masse du catalyseur et activité intrinsèque, définie comme le taux de conversion par unité de surface du catalyseur.

Tableau I

DONNEES OPERATOIRES

	Test sous pression atmosphérique	Test haute pression -A-	Test haute pression -B-
Cyclohexane	100 % poids	70 % poids	/
Cyclohexène	/	30 % poids	6 % poids
Thiophène	7 650 ppm	5 000 ppm	575 ppm
N-Heptane	/	/	94 % poids
H_2/H_C	600	600	600
Débit H_2 (CNTP)	150 ml/mn	600 ml/mn	600 ml/mn
Débit HC (CNTP)	0, 25 ml/mn	1 ml/mn	1 ml/mn
Pression H_2	10 mm Hg	30 kg/cm^2	30 kg/cm^2
Température	320° C	300° C	300° C
Poids de catalyseur	1 g	1 g	15 g
Granulométrie	0, 5-0, 75 mm	0, 6-1 mm	0, 6-1 mm
Volume du lit catalytique	env. 1 cm^3	env. 1, 5 cm^3	env. 15 cm^3
Diamètre du lit	5 mm	10 mm	10 mm

Cette comparaison ne sera valable qui si, d'une part dans une série de tests sur une même famille de catalyseurs, les temps de contact des réactifs gazeux sont identiques et si, d'autre part, le système réactionnel n'est pas perturbé par des limitations diffusionnelles. Ces questions sont examinées dans la section qui suit.

I. 5. CRITERES DE VALIDITE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. 5. 1. Identité des temps de contact

Pour une même famille de catalyseurs, les mesures d'activité sont réalisées sur des poids de catalyseur égaux. L'identité des temps de

contact ne peut être obtenue que si le volume du lit catalytique est maintenu constant d'un essai à l'autre. Nous avons pu concilier ces deux impératifs en jouant sur la distribution de la granulométrie des particules à l'intérieur de la fourchette indiquée dans le tableau I.

I. 5. 2. Absence de limitations diffusionnelles

Nous nous attacherons uniquement à l'étude des transferts de matière. Nous admettrons que les transferts de chaleur ont une influence négligeable sur la signification des résultats compte tenu du faible volume du lit catalytique.

I. 5. 2. 1. Le transfert de matière extragranulaire

a) Généralités

Lorsqu'un flux gazeux lèche une surface solide, il développe au contact de celle-ci une zone où les écoulements se produisent à une vitesse réduite et dont la forme et les dimensions dépendent de la géométrie de la surface léchée ainsi que de l'hydrodynamique de l'écoulement.

Le transfert de matière au travers de cette zone est généralement décrit au moyen de la "théorie du film". Celle-ci suppose l'existence, au contact de la surface solide, d'un film mince en écoulement laminaire. C'est à travers ce film que le réactif doit diffuser pour atteindre la surface du solide.

Il est possible d'accéder par le calcul aux gradients de transfert extragranulaire. Des formules ont été établies dans le cas d'un lit de grains sphériques parcouru par un courant gazeux (107, 108). Cependant, la mise en évidence, par le calcul, de la présence ou de l'absence de gradients de transfert extragranulaire, se heurte à l'obligation d'évaluer un certain nombre de paramètres à partir de corrélations empiriques entre nombres adimentionnels. Ces corrélations ont en général été établies à partir de dispositifs expérimentaux de grande dimension, très différents de ceux utilisés en catalyse hétérogène. C'est la raison pour laquelle nous préférons avoirs recours à la méthode expérimentale.

b) Mise en évidence expérimentale de l'absence de transfert extragranulaire

Nous avons réalisé, sur un même catalyseur, une série d'expériences

en faisant varier simultanément le volume V du lit catalytique et le débit volumique D du fluide réactionnel de sorte que le rapport D/V ne varie pas. Tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Dans ces conditions, seule varie la vitesse d'écoulement du fluide par rapport au solide. Le dosage de l'effluent indique que la conversion reste rigoureusement constante d'une expérience à l'autre. Il en résulte que, dans nos conditions expérimentales, les transferts de matière extragranulaires n'ont aucun rôle limitatif.

1.5.2.2. Le transfert de matière intragranulaire

a) Généralités

Pour que toute la surface d'un catalyseur soit active, il faut que le régime de réaction soit ce que l'on appelle un régime chimique, c'est-à-dire non perturbé par la lenteur de la diffusion du réactif dans les pores.

L'étude du régime des réactions catalytiques a fait l'objet de toute une série de travaux désormais classiques. Ces travaux issus d'un article de Thiele (110), ont été développés par Wheeler (111). Un guide concis, élaboré par Montarnal (112), en permet une exploitation rapide, aussi ne reviendrons nous pas sur les bases théoriques du calcul. Néanmoins, le calcul du facteur de Thiele, paramètre caractéristique du régime de réaction, nécessite de connaître le coefficient de diffusion de chaque réactif dans les pores du catalyseur. La méthode de détermination de ce coefficient est indiqué ci-après.

b) Coefficient de diffusion

A partir des abaques données par Wheeler (111) et représentatives des variations du coefficient de diffusion d'un "gaz standard" en fonction du rayon moyen des pores, on peut tirer les conclusions suivantes :

- pour une pression de gaz égale à une atmosphère, le régime de diffusion est un régime de Knudsen lorsque le rayon de pore moyen est inférieur à 1 000 Å.

- pour une pression de gaz de 20 atmosphères, le régime de diffusion est du type diffusion dans la masse à partir d'une valeur moyenne de rayon de pore de 50 Å.

Dans notre cas, nous déterminerons donc la valeur du coefficient de diffusion :

- par la formule de Knudsen pour les tests catalytiques effectués sous pression atmosphérique

$$D = 9\,600\ r \sqrt{\frac{T}{M}}$$

avec :

D : coefficient de diffusion en cm^2/s
r : rayon moyen de pore en cm
M : masse moléculaire de la molécule diffusante
T : température absolue.

- par la formule de diffusion dans la masse pour les tests catalytiques effectués sous haute pression. Il existe plusieurs expressions pour le calcul du coefficient de diffusion d'un mélange binaire de gaz. Nous utiliserons celle donnée par Satterfield (113) :

$$D_{12} = \frac{0,001858\ T^{3/2}\ ((M_1 + M_2) / M_1 M_2)^{1/2}}{P\ \sigma_{12}^2\ \Omega_D}$$

avec :

T : température absolue (°K)
M_1, M_2 : poids moléculaires des espèces 1 et 2
P : pression totale en atmosphère
Ω_D : intégrale de collision (fonction de kT/ε_{12})
k : constante de Boltzmann
σ_{12} et ε_{12} : constantes de force dans la fonction potentielle de Lennard-Jones.

Les valeurs de σ et ε, obtenues à partir de mesures de viscosité, sont tabulées pour un grand nombre de gaz purs. Lorsqu'elles ne sont pas connues, on peut en faire une estimation à l'aide des équations empiriques :

$$\frac{kT}{\varepsilon} = 1,30\ \frac{T}{Tc}$$

$$\sigma = 1,18\ V_b^{1/3}$$

avec :
Tc : température critique (° K)
Vb : volume molaire à la température d'ébullition normale (cm^3/g. mole).

Dans les systèmes binaires on utilise les relations :

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \qquad \text{et} \qquad \sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

c) Résultats numériques

Les estimations des coefficients de diffusion massique sont réalisées à l'aide des tables numériques fournies par la référence (113) (pages 12 à 18).

Dans les trois types de tests catalytiques, l'hydrogène est en grand excès par rapport aux hydrocarbures. Il est donc suffisant pour le calcul, d'évaluer les coefficients de diffusion dans l'hydrogène de chaque espèce prise isolément. Un exemple de calcul du coefficient de diffusion du cyclohexène dans l'hydrogène est donné dans le paragraphe suivant.

Dans chaque famille de catalyseurs, nous avons déterminé la valeur du facteur de Thiele pour chaque fonction catalytique étudiée et pour les taux de conversion minimum et maximum. A l'intérieur de chaque famille, nous avons pris en considération les caractéristiques physiques du catalyseur qui correspondent au cas le plus défavorable (plus grand facteur de Thiele).

Toutes les données numériques nécessaires au calcul du facteur de Thiele sont rassemblées dans le tableau II. Le tableau III groupe les valeurs des coefficients de diffusion et des facteurs de Thiele pour les trois fonctions catalytiques étudiées : hydrogénation, isomérisation et désulfuration.

d) Exemple de calcul du coefficient de diffusion massique du cylohexène dans l'hydrogène

Conditions expérimentales : T = 573° K - P = 30 atmosphères

V_b : le volume molaire à la température d'ébullition normale est déterminé par addition des incréments de volume atomique.

$$V_b(C_6H_{10}) = 6.V_C + 10.V_H - V_{cycle}$$

$$= 6.14,8 + 10.3,7 - 15,0 = 110,8 \text{ cm}^3/\text{g.mole (table)}$$

$\sigma(H_2) = 2,827$ Å (table)

Tableau II

CARACTERISTIQUES DES DIVERSES FAMILLES DE CATALYSEURS
ET CONCENTRATIONS DES REACTIFS DANS LE LIT CATALYTIQUE

		Test sous pression atmosphérique	Test haute pression -A-	Test haute pression -B-
Surface spécifique S (cm^2/g)		45.10^4	29.10^4	10^4
Densité du lit catalytique ρ_B (g/cm^3)		1	0,66	1
Densité structurale du catalyseur ρ_S (g/cm^3)		4,0	4,7	5
Densité apparente du catalyseur ρ_a (g/cm^3)		2,5	3,2	3
Diamètre des grains d (cm)		0,075	0,10	0,10
Volume poreux $V_g = 1/\rho_a - 1/\rho_S$ (cm^3/g)		0,15	0,10	0,133
Rayon moyen des pores $r = 2.V_g/S$ (cm)		65.10^{-8}	70.10^{-8}	1330.10^{-8}
Débit de réactif F (moles/sec./cm^3 de lit catal.)	Thiophène	$2,96.10^{-7}$	$7,8.10^{-7}$	0
	Cyclohexène	0	$4,8.10^{-5}$	$8,55.10^{-6}$
	Cyclohexane + Cyclohexène	/	$1,58.10^{-4}$	/
Concentration initiale C_o (moles/cm^3 de charge gazeuse dans les conditions réact.)	Thiophène	$4,58.10^{-8}$	9.10^{-7}	/
	Cyclohexène	0	$5,5.10^{-5}$	$1,32.10^{-5}$
	Cyclohexane + Cyclohexène	/	$1,8.10^{-4}$	/

Tableau III

COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET FACTEURS DE THIELE

		Test sous pression atmosphérique	Test haute pression - A -	Test haute pression - B -
Coefficient de diffusion Knudsen (cm^2/s) - thiophène		$5,24.10^{-2}$	/	/
Coefficient de diffusion massique (cm^2/s)				
- hydrogène-thiophène		/	0,0407	/
- hydrogène-cyclohexène		/	0,0372	0,0372
- hydrogène-cyclohexane		/	0,0360	/
Facteur de Thiele h	Désulfuration Convers. min.	0,7	0,56	/
	Désulfuration Convers. max.	1,35	1,04	/
	Hydrogénation Convers. min.	/	0,50	0,06
	Hydrogénation Convers. max.	/	1,12	0,35
	Isomérisation Convers. min.	/	0,05	/
	Isomérisation Convers. max.	/	0,13	/

$\sigma(C_6H_{10}) = 1,18\ V_b^{1/3} = 1,18\ (110,8)^{1/3} = 5,66\ \text{Å}$

$\sigma(C_6H_{10}/H_2) = 1/2\ (\sigma(H_2) + \sigma(C_6H_{10})) = 4,244\ \text{Å}$

$Tc\ (C_6H_{10}) = 287,3°\ C = 560,5°\ K$ (table)

$\varepsilon/k\ (H_2) = 59,7°\ K$ (table)

$\varepsilon/k\ (C_6H_{10}) = Tc\ (C_6H_{10})/1,30 = 560,5/1,30$

$$\left(\frac{k\,T}{\varepsilon\ (C_6H_{10}/H_2)}\right)^2 = (k/\varepsilon)_{C_6H_{10}} \cdot (k/\varepsilon)_{H_2} \cdot T^2$$

$$= 1/59,7 \cdot 1,30/560,5 \cdot (573)^2$$

$$\frac{k\,T}{\varepsilon\ (C_6H_{10}/H_2)} = 3,57 \qquad \Omega_D = 0,9090 \text{ (table)}$$

$$D(C_6H_{10}/H_2) = \frac{0,001858 \cdot (573)^{3/2} \cdot \left((2 + 82)/(2.82)\right)^{1/2}}{30 \cdot (4,244)^2 \cdot 0,9090}$$

$D(C_6H_{10}/H_2) = 0,0372\ cm^2/s$

e) Conclusion

Il apparaît, à l'examen du tableau III, que le facteur de Thiele ne dépasse jamais la valeur de 1,35. Dans l'hypothèse d'une réaction du premier ordre, ceci signifie que 80 % environ de la surface totale du catalyseur participe effectivement à la réaction catalytique. De plus, si l'on tient compte des données numériques très défavorables utilisées pour le calcul du facteur de Thiele, on se trouve à même d'affirmer que les transferts de matière intragranulaires n'affectent pas d'une façon sensible nos résultats expérimentaux.

II - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES MASSES CATALYTIQUES

II. 1. PROPRIETES MACROSCOPIQUES DES CATALYSEURS

II. 1. 1. Densité structurale

Les mesures de densité structurale sont en général réalisées sur un appareil Beckman "Model 930 Air Comparison Pycnometer". Cet appareil est constitué de deux chambres munies chacunes d'un piston et reliées entre elles par un manomètre différentiel. L'une d'elle est destinée à recevoir l'échantillon. La mesure de densité est basée sur la différence du volume d'air contenu dans la chambre vide et dans celle renfermant l'échantillon. Cette différence de volume est détectée par la différence entre les déplacements nécessaires aux deux pistons pour établir une même pression dans les deux chambres. Cette différence de déplacement peut être facilement reliée au volume de l'échantillon.

Dans certains cas, nous avons également utilisé la picnométrie au xylène. Un appareil spécial a été réalisé (Figure 6) afin de pouvoir désorber l'échantillon, saturer ses pores avec la vapeur du liquide picnométrique puis immerger l'échantillon.

Le picnomètre, en verre pyrex, a un volume de 5 cm^3 et est muni d'un rodage conique pouvant recevoir le tube capillaire. L'échantillon pulvérulent est préalablement pastillé afin d'éviter toute perte de produit par fluidisation lors de la période de dégazage sous vide. La pastille, pesée, est placée dans le picnomètre qui est alors disposé dans le tube C de l'appareil de la figure 6 adapté sur une rampe à vide. La désorption est réalisée en chauffant l'échantillon à 300° C dans un bain d'alliage de Wood. Une fois désorbé, l'échantillon est isolé du groupe de vide par fermeture du robinet A, puis refroidi à la température ambiante. Lorsque toutes ces opérations sont terminées, on ouvre légèrement le robinet B afin d'amener au contact de l'échantillon une certaine tension de vapeur de xylène et de permettre au gaz de diffuser à l'intérieur des pores. Au bout de quelques minutes, on augmente l'ouverture du robinet B jusqu'à immerger entièrement l'échantillon dans le xylène. On rétablit ensuite la pression atmosphérique en ouvrant le robinet A. Le picnomètre retiré du système, la suite des opérations est la même que dans toute détermination de densité par picnométrie.

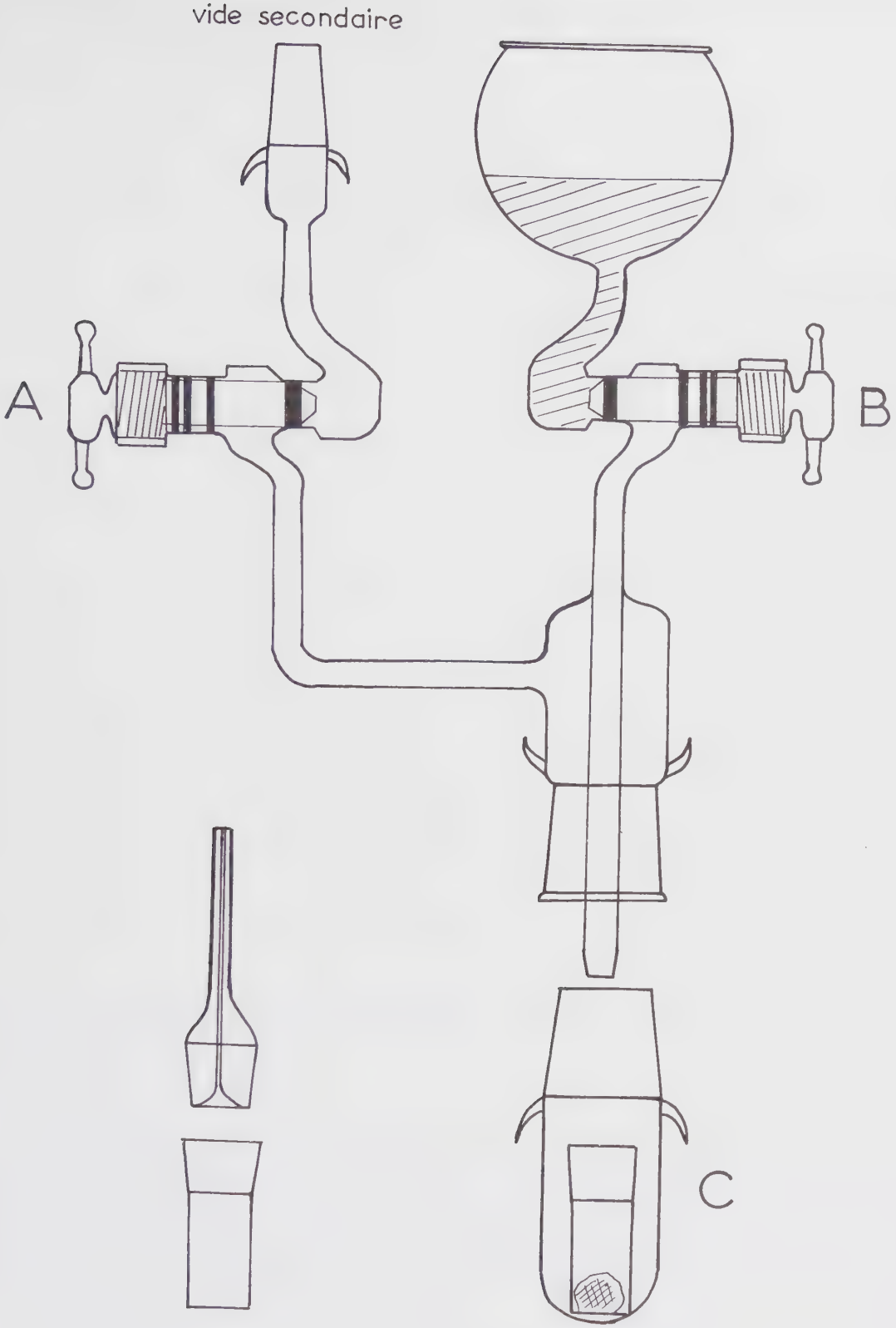


Figure 6

II. 1. 2. Porosité et surface spécifique

La répartition poreuse des catalyseurs est déterminée au porosimètre à mercure.

Les surfaces spécifiques sont déterminées à l'aide de la méthode de B. E. T. par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide. Les mesures ont été réalisées sur un appareil automatique Carlo Erba.

Lorsque les surfaces spécifiques sont de l'ordre du mètre carré par gramme, la méthode de B. E. T. à l'azote ne donne plus de résultats satisfaisants, les quantités adsorbées étant trop faibles. On utilise alors dans ce cas l'adsorption de krypton à la température de l'azote liquide. A cette température, la tension de vapeur du krypton n'est que de 1, 75 mm Hg de sorte que, dans toute la zone d'étude de l'isotherme, la quantité de vapeur non adsorbée reste suffisamment faible pour pouvoir être mesurée avec précision.

Dans le cas des catalyseurs macroporeux, il est en outre possible de déterminer la surface spécifique à partir de la courbe de répartition poreuse. Deux méthodes sont envisageables pour accéder par le calcul à la surface spécifique. La première nécessite une hypothèse quant à la forme cylindrique des pores. La seconde, développée par Rootare et Prenzlow (114), utilise la notion de travail élémentaire d'immersion d'un corps solide. Elle ne nécessite aucune hypothèse quant à la forme géométrique des pores, mais elle implique la connaissance de la valeur de l'angle de contact entre le mercure et le solide considéré. Le principe et le procédé de calcul utilisés dans les deux méthodes sont exposés en annexe.

II. 2. PROPRIETES MASSIQUES DES CATALYSEURS

II. 2. 1. Dosage du soufre

Les échantillons sont attaqués par l'eau régale jusqu'à dissolution complète. Le soufre, sous forme de sulfate, est ensuite dosé par gravimétrie après addition de chlorure de baryum. Cette méthode donne des résultats plus reproductibles que celle qui consiste à griller l'échantillon sous air dans un tube de quartz et à absorber les gaz de combustion dans une solution diluée d'eau oxygénée.

II. 2. 2. Diffraction des rayons X

II. 2. 2. 1. Diffractogramme

Les diffractogrammes ont été réalisés sur un appareil Philips muni d'un générateur de puissance égale à 2 kW. L'anticathode est en cuivre ($\lambda K\alpha_1$ = 1, 5405 Å) et l'appareil est muni d'un monochromateur à lame de quartz courbée. L'échantillon, finement broyé, est disposé sur un porte échantillon type SNPA.

Nous avons utilisé cette technique pour l'identification des composés et pour la comparaison de la forme et des intensités des raies de diffraction.

II. 2. 2. 2. Diagramme Debye-Scherrer

Les mesures des paramètres des réseaux cristallins sont réalisées en utilisant les données expérimentales fournies par les diagrammes Debye-Scherrer. Ces diagrammes sont réalisés dans une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence et garnie intérieurement d'un film bicouche. On utilise le rayonnement émis par une anticathode de cobalt ($\lambda K\alpha_1$ = 1, 7889 Å) et filtré par le fer.

L'échantillon analysé est toujours additionné d'un étalon interne. Celui-ci devra présenter les caractéristiques suivantes :

- bonne cristallinité
- structure cristallographique parfaitement connue
- raies de diffraction qui ne se superposent pas aux raies de l'échantillon à analyser
- encadrement du nombre maximum de raies de l'échantillon.

Nous avons choisi l'alumine alpha spectroscopiquement pure dont les distances interréticulaires ont été déterminées avec beaucoup de précision par Jan, Steinemann et Dinichert (115). Les résultats de ces auteurs sont par ailleurs en accord excellent avec ceux mentionnés par l'American Society for Testing and Materials (fiche ASTM munie d'une étoile).

L'échantillon mélangé à l'alumine alpha est disposé dans un capillaire de Lindemann. Le remplissage de ce tube est effectué sans tassement afin d'éviter la ségrégation de l'échantillon et de l'étalon et de minimiser les orientations préférentielles possibles.

D'autres techniques de mise en œuvre de l'échantillon ont été essayées en vue d'éliminer la perturbation de l'intensité des raies due à l'orientation préférentielle des cristallites. Nous avons analysé des échantillons constitués de la façon suivante :

a) Le produit pulvérulent et l'étalon sont mélangés à du baume de Canada. Une faible fraction de la pâte obtenue est modelée en une petite sphère à l'intérieur de laquelle on peut supposer que l'orientation des cristallites est faite au hasard. Cette sphère est disposée dans la chambre Debye-Scherrer au sommet d'une tige en verre de Lindemann.

b) Une mince tige en verre de Lindemann est roulée dans la pâte obtenue de la même façon que ci-dessus.

Dans les deux cas, on observe un dédoublement des raies aux petits angles en raison de la trop grande absorption de l'échantillon pour ces conditions de diffraction. La technique du capillaire de Lindemann permet de limiter ce phénomène.

II. 2. 2. 3. Dépouillement et exploitation des diagrammes Debye-Scherrer

La détermination précise des paramètres d'un réseau cristallin à partir d'un diagramme de poudre a été réalisée en utilisant le programme de calcul mis au point par Burnham (116).

Ce programme comprend deux grandes parties :

- Correction des erreurs physiques et géométriques qui affectent la détermination de la position des raies de diffraction et calcul des distances interréticulaires corrigées du composé étudié.

- Détermination des paramètres cristallographiques correspondant le mieux, au sens des moindres carrés, aux distances interréticulaires corrigées obtenues précédemment. Cette dernière partie exige que l'on connaisse déjà grossièrement les paramètres du réseau ainsi que les indices de Miller des raies utilisées dans le calcul.

II. 2. 3. Diffraction électronique

Les diagrammes de diffraction ainsi que les photos de microscopie électronique ont été réalisés au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble par Pelissier suivant une technique décrite par cet auteur (117).

II. 2. 4. Absorption infra-rouge

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été réalisés sur un appareil Perkin Elmer 521. Les échantillons sont analysés en utilisant la technique de la pastille au bromure de potassium. Le poids de chaque pastille est de 300 mg et la teneur en produit à analyser de 1 %.

II. 2. 5. Résonance paramagnétique électronique

L'appareil utilisé est un spectromètre Varian de type E. 3 travaillant à une fréquence voisine de 9, 1 MHz ; le champ magnétique maximal est de 6 000 Gauss. Il est modulé à 100 kHz. Le porte échantillon est muni d'un dispositif de régulation à basse température permettant de réaliser des spectres entre la température de l'azote liquide et la température ambiante.

Dans le plupart des cas, les spectres sont réalisés à partir d'échantillons purs. Cependant, la nature des sulfures étudiés est telle qu'aux basses températures, il apparaît au cours de la résonance, une variation du courant du détecteur de l'appareil et de l'accord de la cavité et du klystron. Ce phénomène rend impossible toute exploitation quantitative des spectres. On a réussi à éliminer cette perturbation en diluant les échantillons dans du bromure de potassium à raison de 1 % en poids. Cette dilution est réalisée par un long broyage de l'échantillon et du bromure, dans un mortier en agate.

On a vérifié la linéarité entre la dilution des échantillons et l'intensité des signaux pour des dilutions de 0, 5 à 5 % en poids. L'homogénéité des préparations est satisfaisante également : une rotation du porte échantillon dans la cavité ou une trituration du produit dans le porte échantillon ne perturbent pas le spectre.

L'aire de la courbe d'absorption est proportionnelle au nombre d'ions paramagnétiques contenus dans l'échantillon. Sa mesure nous permet de chiffrer, en unités arbitraires, la concentration en espèces paramagnétiques par unité de masse de l'échantillon. Une valeur approchée de la teneur en ions paramagnétiques peut être déterminée par comparaison du signal avec celui donné par une quantité connue de solution benzénique de diphénylpicryle hydrazyle fraîchement préparée.

III. - METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS

Dans la majeure partie des cas, les méthodes de préparation des catalyseurs que nous présentons dans ce chapitre sont des applications des méthodes générales de préparation des sulfures mixtes au couple cobalt-molybdène.

III. 1. REMPLACEMENT DE L'AMMONIUM PAR LE COBALT DANS LE THIOMOLYBDATE D'AMMONIUM

On a vu lors de l'étude bibliographique, qu'il est possible de remplacer les cations du thiomolybdate d'ammonium $(NH_4)_2\ MoS_4$ par des cations tels que K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ (118). Par ailleurs, l'étude infra-rouge des fréquences de vibration du tétraèdre MoS_4^{2-} réalisée par Leroy, Kaufmann, Charlionet et Rohmer (119), montre que la taille du cation n'a aucune influence sur cette fréquence. Compte-tenu de ces résultats, nous avons cherché à substituer les deux cations du thiomolybdate d'ammonium par le cation Co^{2+}.

III. 1. 1. Echange en milieu aqueux

Le tétrathiomolybdate d'ammonium est préparé suivant la méthode décrite par Krüss (120).

L'addition d'une solution aqueuse d'un sel de cobalt à une solution aqueuse de thiomolybdate d'ammonium, conduit à la formation d'un abondant précipité noir. Celui-ci est filtré sur verre fritté, lavé à l'eau et séché sous vide à 50° C.

Bien que les quantités de sels engagés au départ soient telles que le rapport atomique Co/Mo soit égal à l'unité, le filtrat présente toujours la coloration rose du nitrate de cobalt. Pour évaluer la quantité de cobalt qui a réagi avec le thiomolybdate d'ammonium, nous avons suivi la réaction de précipitation par conductimétrie. Les résultats obtenus permettent de situer le rapport Co/Mo entre les valeurs 0, 6 et 0, 7 ; une analyse par fluorescence X nous a donné 0, 66 comme valeur du même rapport.

L'analyse aux rayons X du précipité noir obtenu s'est révélée infructueuse, celui-ci étant amorphe vis-à-vis de cette technique. Après chauffage pendant quatre heures à 500° C sous atmosphère d'argon, le diagramme de poudre réalisé sur cet échantillon révèle l'existence de deux phases. La première, qui se manifeste par des raies de diffraction larges, correspond à MoS_2 et la seconde, dont les raies de diffraction sont plus fines, correspond à CoS_2, le sulfure de cobalt le plus riche en soufre.

Le traitement thermique sous argon mentionné ci-dessus est accompagné d'une perte de poids correspondant à un départ de soufre dû à la décomposition thermique de MoS_3 en MoS_2.

III. 1. 2. Echange en milieu organique

Nous avons réalisé la synthèse décrite ci-dessus dans divers milieux organiques, de polarité différente de celle de l'eau, dans l'espoir d'obtenir une stabilisation de l'anion MoS_4^{2-}.

Diméthylsulfoxyde

Le mélange des solutions de thiomolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt dans le diméthylsulfoxyde conduit, comme précédemment, à un précipité noir, amorphe. Après traitement thermique sous argon, l'analyse par diffraction des rayons X conduit aux mêmes résultats que dans le cas de la synthèse en phase aqueuse.

Formaldéhyde

La méthode de préparation et les résultats sont analogues à ceux obtenus dans le diméthylsulfoxyde.

Tétrahydrofuranne

Une solution de nitrate de cobalt dans le tétrahydrofuranne contenant des cristaux de thiomolybdate d'ammonium, est portée à reflux pendant 24 heures. L'analyse des cristaux par diffraction des rayons X ne révèle aucun échange.

Alcool tertiobutylique

La méthode de préparation et les résultats sont analogues à ceux obtenus dans le tétrahydrofuranne.

Acétone

La méthode de préparation consiste également en un chauffage à

reflux, dans une solution de nitrate de cobalt dans l'acétone, de cristaux de thiomolybdate d'ammonium. Ceux-ci disparaissent lentement au profit d'une poudre noire, laquelle est comme précédemment constituée de MoS_2 et de CoS_2 après traitement thermique.

III. 1, 3. Echange de l'ammonium par le cobalt sous forme de complexe

Complexe cobalt-thiourée

Le complexe est préparé par chauffage à reflux dans le méthanol, des quantités équivalentes à une mole de cobalt engagé sous forme de nitrate et de deux moles de thiourée. Au bout d'une heure, le solide obtenu, de couleur verte, est filtré sur verre fritté et lavé au méthanol.

Le complexe est ensuite ajouté à une solution de thiomolybdate d'ammonium dans le méthanol. Il se forme immédiatement un précipité noir, amorphe. L'analyse par diffraction des rayons X, après traitement thermique, conduit à un diagramme dont les raies de diffraction sont caractéristiques de MoS_2 et de CoS_2.

Complexe cobalt hexamine

On ajoute, à une solution de nitrate de cobalt, une solution aqueuse d'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité d'hydroxyde formé. Cette solution, contenant l'ion $(Co(NH_3)_6)^{2+}$, est additionnée à une solution aqueuse de thiomolybdate d'ammonium. Il se forme instantanément un précipité rouge brique séparable par filtration. Le spectre d'absorption infra-rouge de ce composé présente une très forte bande d'absorption comprise entre 450 et 480 cm^{-1}, correspondant à la fréquence de vibration de la liaison Mo - S dans le tétrahèdre MoS_4^{2-}.

Compte tenu des quantités de sels engagés dans la préparation, nous pouvons attribuer à ce composé la formule $(Co(NH_3)_6)MoS_4$.

Le thiomolybdate de cobalt hexamine ainsi préparé est instable. Il se décompose lentement à l'air ou dans l'eau en dégageant de l'ammoniac. Cette décomposition est probablement due à la réaction :

$$(Co(NH_3)_6)MoS_4 \rightarrow CoS + MoS_3 + 6\ NH_3$$

La méthode de préparation du thiomolybdate de cobalt hexamine et sa caractérisation ont été confirmées, très peu de temps après notre travail, par une publication de Muller et Diemann (121).

III. 2. REMPLACEMENT DE L'AMMONIUM PAR LE COBALT DANS LE DITHIOMOLYBDATE D'AMMONIUM $(NH_4)_2$ MoO_2S_2

La préparation du dithiomolybdate d'ammonium est effectuée par la méthode décrite par Bernard et Tridot (76). Elle consiste à sulfurer par H_2S une solution ammoniacale de paramolybdate d'ammonium maintenue à 0° C. Au bout de quelques heures, on recueille les cristaux jaunes orangés du composé $(NH_4)_4$ MoO_2S_2.

L'échange de l'ammonium par le cobalt en milieu aqueux est réalisé de la même manière que dans le cas du tétrathiomolybdate d'ammonium. Après traitement à 500° C sous argon, l'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence de MoO_2, MoS_2 et CoS_2.

III. 3. PREPARATION DU THIOMOLYBDITE DE COBALT $CoMo_2S_4$

La préparation et l'identification cristallographique du thiomolybdite de cobalt $CoMo_2S_4$ ont été décrites récemment par Chevrel, Sergent et Prigent (122), ainsi que par Van Den Berg (123). La structure cristalline a été déterminée par Anzenhofer et De Boer (124).

Le composé est préparé par chauffage des éléments, dans des tubes de silice scellés sous vide, à 1 000° C pendant plusieurs heures, ou par chauffage dans les mêmes conditions d'un mélange de MoS_2 et de cobalt en poudre.

Nous avons réalisé la synthèse de ce thiomolybdite par décomposition thermique à 500° C sous vide, du mélange des quantités correspondant à une mole de formiate de cobalt et à deux moles de MoS_2. Après décomposition et désorption, l'ampoule de silice qui contient le mélange est scellée sous vide, puis portée à 1 200° C pendant 15 heures. Le produit obtenu, de couleur grise à reflets brillants, correspond, d'après son diagramme de diffraction des rayons X, au composé décrit par Van Den Berg.

III. 4. PREPARATIONS UTILISANT LE SULFURE D'AMMONIUM COMME AGENT SULFURANT

III. 4. 1. Sulfuration de l'oxyde mixte $CoMoO_4$

Le molybdate de cobalt $CoMoO_4$ est obtenu par calcination à 900° C

de la phase hydratée $CoMoO_4$, xH_2O, elle-même obtenue en précipitant une solution aqueuse de molybdate d'ammonium par une solution de nitrate de cobalt (125).

On fait macérer l'oxyde $CoMoO_4$ dans une solution aqueuse à 20 % de sulfure d'ammonium R. P. Prolabo. La macération est menée sous agitation à 70° C pendant 6 heures jusqu'à dessication totale et obtention d'une masse solide. Celle-ci est ensuite traitée à 500° C pendant 4 heures sous atmosphère sulfurante (20 % H_2S dans 80 % Argon). Un traitement complémentaire à 400° C sous vide (10^{-2} mm Hg) pour éliminer le soufre non lié, conduit à un produit solide noir, dont l'analyse par diffraction des rayons X indique qu'il est constitué de MoS_2 et de Co_9S_8.

III. 4. 2. Sulfuration du mélange des oxydes MoO_3 et Co_3O_4

L'anhydride molybdique MoO_3 est obtenu par décomposition à l'air à 600° C du paramolybdate d'ammonium Merck. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est obtenu par grillage à l'air à 600° C du nitrate de cobalt hexahydraté R. P. Prolabo.

Les deux oxydes sont finement broyés au mortier d'agate, mélangés puis soumis à une macération dans une solution aqueuse à 20 % de sulfure d'ammonium. Le reste du protocole opératoire est identique à celui mentionné dans le paragraphe précédent. Le diagramme de diffraction des rayons X révèle, dans ce cas également, l'obtention des sulfures MoS_2 et Co_9S_8.

La dissolution de l'anhydride molybdique dans le sulfure d'ammonium est un phénomène exothermique. Elle conduit à la formation d'une solution de thiomolybdate d'ammonium.

L'action d'une solution de sulfure d'ammonium sur l'oxyde Co_3O_4 finement broyé, donne lieu également à une réaction exothermique. Cependant, dans ce cas, il n'y a plus dissolution et formation d'un thiosel. La sulfuration de l'oxyde par le sulfure d'ammonium n'est que partielle. Elle est totalement réalisée par le traitement thermique sous atmosphère de sulfure d'hydrogène.

Les préparations engageant les deux oxydes MoO_3 et Co_3O_4 simultanément ne donnent lieu à aucun phénomène caractéristique supplémentaire.

III. 5. CHOIX D'UNE METHODE DE PREPARATION STANDARD

III. 5. 1. Caractéristiques de la méthode de préparation idéale

La méthode de préparation des sulfures de molybdène et de cobalt doit nous permettre de synthétiser des composés dans lesquels on puisse faire varier le rapport atomique Co/Co + Mo de 0 à 1.

Il importe également que cette méthode de préparation fournisse des solides dont l'activité catalytique spécifique soit du même ordre de grandeur que celle des catalyseurs industriels.

En dernier lieu, la méthode de préparation doit conduire à l'obtention d'un solide utilisable comme catalyseur, c'est-à-dire qui présente les caractéristiques suivantes :

- possibilité de mise en forme par les moyens classiques sans adjonction de liant
- résistance mécanique suffisante pour éviter le tassement et l'obturation du lit catalytique.

La comparaison de l'activité catalytique (Tableau IV) dans l'hydrogénolyse du thiophène, des masses dont la préparation est décrite dans le paragraphe III, nous permet de rassembler les premiers arguments en faveur du choix de la méthode de préparation standard.

III. 5. 2. Choix de la méthode standard de préparation

Parmi les méthodes exposées précédemment, nous retiendrons celle qui consiste à faire macérer les oxydes MoO_3 et Co_3O_4 dans le sulfure d'ammonium et à soumettre ensuite le produit obtenu à un traitement thermique sous atmosphère de sulfure d'hydrogène. Cette méthode nous permet en effet :

- de faire varier le rapport Co/Co + Mo des préparations tout en conservant le même protocole opératoire,
- d'obtenir une phase catalytiquement très active,
- d'aboutir directement à un produit final constitué d'agglomérats solides.

Tableau IV

ACTIVITE CATALYTIQUE
DANS L'HYDROGENOLYSE DU THIOPHENE

Méthode de préparation	Désulfuration (% poids) par gramme de catal.	Surface spécifique (m^2/g)
$(NH_4)_2MoS_4 + Co^{2+}$ en sol. aqueuse (*)	81, 1	43
$(NH_4)_2MoS_4 + Co^{2+}$ dans le DMSO (*)	79	45
$(NH_4)_2MoS_4 + Co^{2+}$ dans le formaldéhyde (*)	75	40
$(NH_4)_2MoS_4$ + Co-thiourée (*)	70	44
$(NH_4)_2MoS_4$ + Co-hexamine (*)	98	47, 5
$(NH_4)_2MoO_2S_2 + Co^2 +$ en sol. aqueuse (*)	45, 5	39
$CoMo_2S_4$	17, 8	1, 3
$CoMoO_4$ macéré dans $(NH_4)_2S$	98, 6	46
$MoO_3 + Co_3O_4$ macérés dans $(NH_4)_2S$	99	22, 5
Catalyseur I. F. P. sur support (HRF 101)	99, 5	env. 200

(*) Ces préparations sont traitées à 500° C sous argon avant l'essai catalytique afin d'éviter toute évolution thermique pendant la réaction catalytique.

TROISIEME PARTIE

ACTIVITE CATALYTIQUE ET PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES SULFURES DE MOLYBDENE ET DE COBALT

I. ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES SULFURES DE MOLYBDENE ET DE COBALT

I. 1. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE D'UNE SYNERGIE ENTRE LES DEUX SULFURES

La méthode de préparation précédemment décrite est utilisée pour la synthèse de MoS_2 et de Co_9S_8 à l'état pur. On a préparé, par mélange de ces deux sulfures au mortier d'agate et pastillage, des catalyseurs dont la teneur en sulfure de cobalt est variable.

L'activité catalytique de ces préparations est mesurée dans le test haute pression A. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V. Les activités données dans ce tableau sont celles mesurées au bout d'une heure de fonctionnement du test catalytique. Il a été préalablement vérifié qu'au bout de ce temps le catalyseur a atteint son état stationnaire.

Il apparaît, aux erreurs expérimentales près, que les activités spécifiques et intrinsèques des catalyseurs constitués du mélange des sulfures correspondent à la somme pondérée des activités respectives des deux constituants. Ce résultat est vérifié pour l'hydrogénolyse du thiophène (Figure 7, courbe a et b) et pour l'hydrogénation du cyclohexène (Figure 8, courbe a et b).

Les mesures d'activité réalisées sur les masses mixtes obtenues par macération d'un mélange d'oxydes MoO_3 et Co_3O_4, conduisent aux résultats expérimentaux du tableau VI. Pour ces catalyseurs, l'activité est toujours très supérieure à la somme pondérée des activités des deux sulfures simples. Ce résultat est vérifié pour l'hydrogénolyse du thiophène (Figure 7, courbe c et d), pour l'hydrogénation du cyclohexène (Figure 8, courbe c et d) et pour l'isomérisation du cyclohexane en méthylcyclopentane (Figure 9, courbe c et d), que l'on considère l'activité spécifique (par gramme de catalyseur) ou l'activité intrinsèque (par m^2 de catalyseur).

L'action coopérative du molybdène et du cobalt sous forme de sulfures, déjà observée dans le cas des catalyseurs industriels supportés (32, 33), s'observe donc de manière très nette en l'absence de support. Cette action se manifeste dans l'hydrogènolyse du thiophène, l'hydrogénation des oléfines et l'isomérisation.

Tableau V

ACTIVITE CATALYTIQUE DU MELANGE MECANIQUE
DES SULFURES DE MOLYBDENE ET DE COBALT

Co/Co + Mo	0, 00	0, 20	0,40	0, 60	1
Désulfuration/g de catalyseur (expérimental)	96	91	86	86	86
Désulfuration/g de catalyseur (calculé)(*)	96	94	92	90	86
Hydrogénation/g de catalyseur (expérimental)	86	78	81	70	70
Hydrogénation/g de catalyseur (calculé)(*)	86	82, 8	79, 6	76, 4	70
Surface spécifique (m^2/g)	26	27	27	28	29
Désulfuration/m^2 de catalyseur (expérimental)	3, 7	3, 4	3, 2	3, 1	3
Désulfuration/m^2 de catalyseur (calculé)(*)	3, 7	3, 5	3, 4	3, 2	3
Hydrogénation/m^2 de catalyseur (expérimental)	3, 4	2, 9	3, 0	2, 5	2, 4
Hydrogénation/m^2 de catalyseur (calculé)(*)	3, 4	3, 2	3, 0	2, 8	2, 4

(*) On désigne par activité calculée du catalyseur, la somme pondérée de l'activité de chacun de ses constituants.

Tableau VI

ACTIVITES CATALYTIQUES SPECIFIQUES ET INTRINSEQUES
DES PREPARATIONS ISSUES DE LA MACERATION
DU MELANGE DES OXYDES MoO_3 ET Co_3O_4 DANS LE SULFURE D'AMMONIUM

Co/Co + Mo	0, 00	0, 05	0, 10	0, 15	0, 20	0, 25	0, 40	0, 50	0, 60	0, 80	1, 0
Désulfuration/g de catalyseur	96, 0	96, 5	97, 0	97, 3	98, 5	98, 0	96, 5	96, 5	96, 0	89, 5	86, 0
Hydrogénation/g de catalyseur	86, 0	90, 0	94, 0	97, 0	99, 0	97, 0	88, 0	80, 0	73, 0	76, 0	70, 0
Isomérisation/g de catalyseur	5, 1	6, 0	6, 7	6, 8	7, 5	7, 4	2, 5	2, 2	1, 7	1, 3	1, 7
Surface spécifique m^2/g	26, 0	25, 0	23, 0	23, 0	21, 1	21, 0	23, 0	22, 5	24, 3	23, 6	29, 0
Désulfuration/m^2 de catalyseur	3, 7	3, 8	4, 2	4, 3	4, 6	4, 6	4, 2	4, 3	4, 0	3, 8	3, 0
Hydrogénation/m^2 de catalyseur	3, 4	3, 6	4, 1	4, 2	4, 7	4, 6	3, 9	3, 6	3, 0	3, 2	2, 4
Isomérisation/m^2 de catalyseur	0, 20	0, 24	0, 29	0, 29	0, 36	0, 35	0, 11	0, 098	0, 07	0, 055	0, 060

Les résultats relatifs à l'isomérisation montrent que l'association des sulfures possède elle-même une acidité de surface non négligeable et totalement indépendante de celle que le support apporte aux catalyseurs industriels. Ce résultat peut être rapproché de celui de Kolboe et Amberg (42) qui concluent, à la suite d'une étude catalytique réalisée sur MoS_2 pur, à l'existence de sites faiblement acides qui ne seraient pas du type Brönsted.

I. 2. COMPARAISON DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES SULFURES AVEC CELLE DES CATALYSEURS SUPPORTES : VARIATIONS EN FONCTION DU RAPPORT Co/Co + Mo

Nous avons préparé, par une méthode classique d'imprégnation, deux catalyseurs déposés sur support de rapport Co/Co + Mo variable mais à nombre de moles d'oxydes déposés constant. Le support utilisé est une alumine de transition fournie par Procatalyse. Après imprégnation et calcination, les billes sont broyées et tamisées afin de pouvoir constituer un lit catalytique de granulométrie analogue à celle des sulfures massiques. Avant utilisation, le catalyseur sur support est sulfuré à 500° C pendant quatre heures sous balayage de sulfure d'hydrogène et d'hydrogène. Les mesures d'activité catalytique sont effectuées dans le test haute pression A. Les résultats sont portés dans la partie A du tableau VII.

Il est connu que la sulfuration des oxydes du groupe VI b déposés sur support n'est pas une réaction totale (126). On admet en général, que 65 % seulement des oxydes de cobalt et de molybdène déposés sont convertis en sulfures (33). En se basant sur ce chiffre, on peut définir une "activité spécifique" des sulfures déposés et la comparer à l'activité spécifique de nos masses catalytiques. La partie B du tableau VII donne les "activités spécifiques" des catalyseurs supportés, ainsi calculées. Les points correspondants ont été portés sur les figures 8 et 9. Il apparaît que les activités spécifiques des sulfures massiques dans les réactions d'hydrogénolyse et d'hydrogénation, sont très voisines des "activités spécifiques" des catalyseurs supportés de même rapport Co/Co + Mo.

La comparaison des activités intrinsèques serait plus délicate, du fait que l'on ne connaît pas avec suffisamment de précision la fraction de surface du support qui est recouverte par les sulfures. Nous ne chercherons donc pas à faire cette comparaison.

Les résultats indiquent par ailleurs que le maximum d'activité, spécifique ou intrinsèque, est observé pour le même rapport Co/Co + Mo = 0, 20 que pour le catalyseur supporté (31, 33). Ceci suggère qu'il n'y a

Tableau VII

ACTIVITE DES CATALYSEURS SUPPORTES
DU TYPE DES CATALYSEURS INDUSTRIELS

	Co/Co + Mo	0, 20	0,40
A	Atomes Mo/100 g Al_2O_3	0, 080	0, 040
	Atomes Co/100 g Al_2O_3	0, 020	0, 060
	Atomes (Co + Mo)/100 g Al_2O_3	0, 100	0, 100
	Poids du lit catalytique sulfuré	1 g	1 g
	Désulfuration brute (1 g de cat. supporté et sulfuré)	9 %	6, 5 %
	Hydrogénation brute (1 g de cat. supporté et sulfuré)	8, 9 %	5, 9 %
B	Poids de sulfures déposés sur 1 g de catalyseur	0, 095 g	0, 072 g
	Désulfuration "spécifique"	95 %	90 %
	Hydrogénation "spécifique"	94 %	82 %

aucune différence essentielle entre les espèces catalytiques présentes dans le catalyseur industriel d'hydrotraitement et dans nos masses composées de sulfures associés.

L'exaltation d'activité due à la présence simultanée des sulfures de molybdène et de cobalt ne s'explique pas par une simple coopération d'actes catalytiques différents se déroulant sur chacun des sulfures : on vient de voir en effet que le simple mélange mécanique ne provoque aucune exaltation. On doit donc admettre que l'activité, à la fois en hydrogénolyse des composés sulfurés et en hydrogénation, est le fait d'une association intime des sulfures, qui existe dans les catalyseurs d'hydrotraitement et que nos catalyseurs reproduisent en l'absence de support (127, 128). On peut noter que cette association joue un rôle, au moins partiel, en isomérisation.

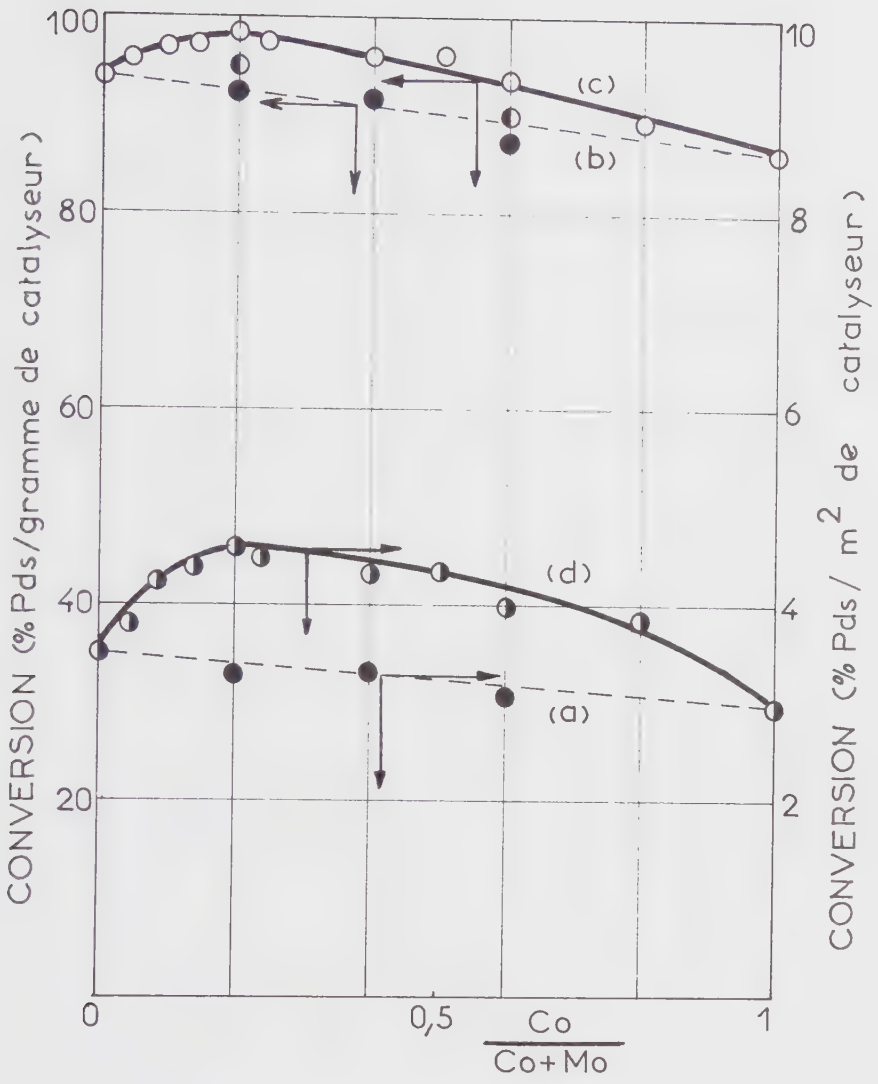
Compte tenu de ces résultats, nous avons cherché, par des études physico-chimiques directes du solide catalytique, à mieux caractériser cette association.

Légende des figures 7, 8 et 9

○ ◑ Catalyseurs sulfurés préparés à partir de la macération du mélange des oxydes

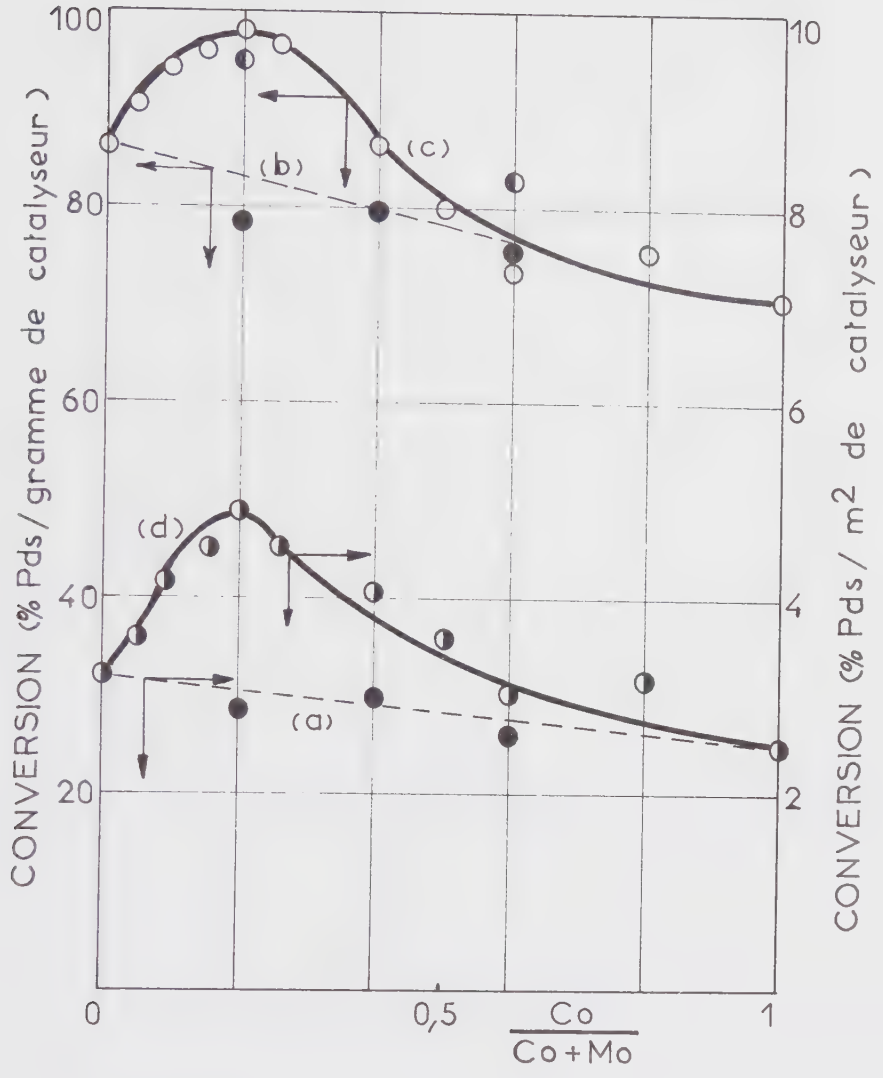
● Catalyseurs obtenus par mélange puis pastillage des sulfures préparés individuellement

◐ Catalyseurs supportés du type des catalyseurs industriels.



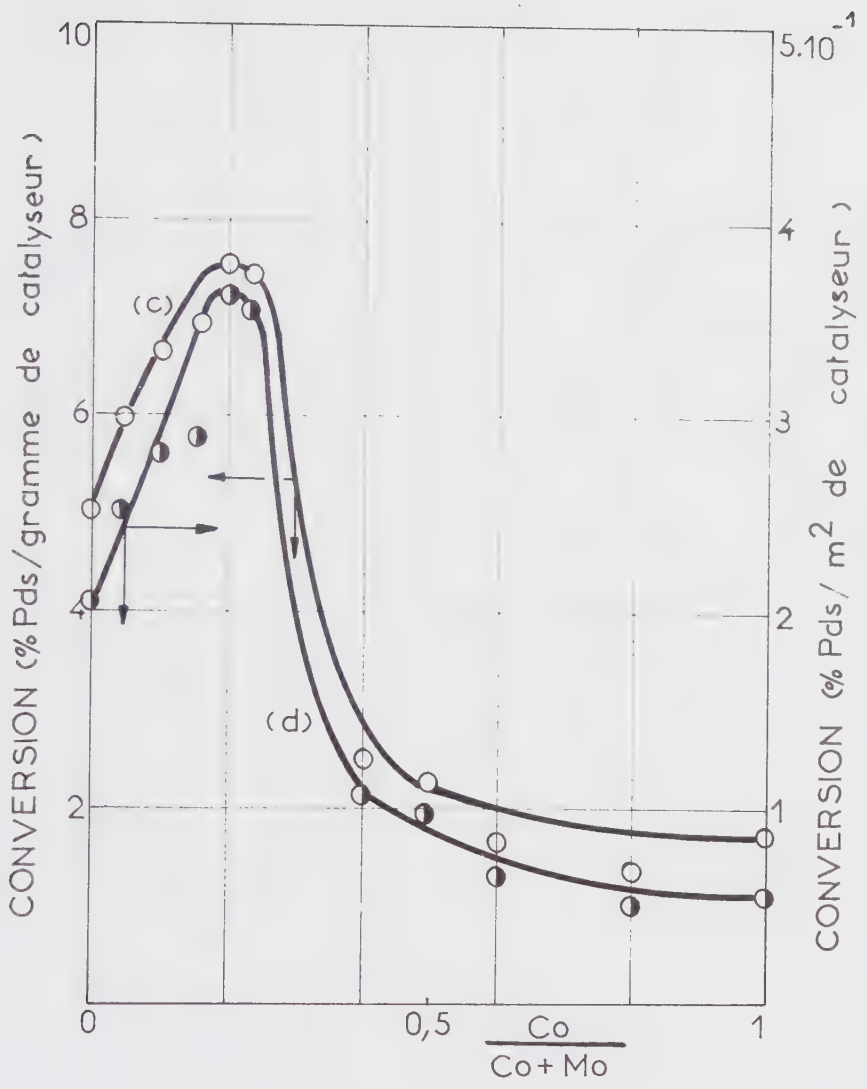
HYDROGENOLYSE du THIOPHENE

Figure 7



HYDROGENATION du CYCLOHEXENE

Figure 8



ISOMERISATION du CYCLOHEXANE

EN METHYLCYCLOPENTANE

Figure 9

II. ETUDE DE LA MASSE CATALYTIQUE

II. 1. TENEUR EN SOUFRE

Nous avons représenté, sur la figure 10, les variations théoriques de la teneur pondérale en soufre d'échantillons constitués du seul mélange des sulfures MoS_2 et Co_9S_8. Sur la même courbe figurent les points représentatifs de la teneur en soufre des catalyseurs après utilisation dans le test haute pression A. Ces points se trouvent dispersés de part et d'autre de la courbe théorique. Cette dispersion ne permet pas de mettre en évidence, dans le nuage de points expérimentaux, une courbe de variation différente de la courbe théorique.

II. 2. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les diffractogrammes reproduits sur la figure 11 indiquent que les échantillons sont mal cristallisés. Ceci est surtout vérifié pour le sulfure de molybdène dont il n'apparaît que quatre raies larges correspondant aux plans réticulaires (002), (101), (103) et (110).

Pour l'identification des sulfures de cobalt, nous avons utilisé les résultats cristallographiques fournis par Kuznetzov, Sokolova, Palkina et Popova (133). Beaucoup de travaux antérieurs à cette publication sont en effet incomplets, imprécis ou renferment des contradictions (134, 135, 136).

L'examen des diffractogrammes obtenus montre que le sulfure de cobalt Co_9S_8 n'est identifiable avec certitude que pour des rapports $Co/Co + Mo$ supérieurs à 0, 30. Dans ce cas, il donne des raies de diffraction fines mais relativement peu intenses.

II. 3. DIFFRACTION DES ELECTRONS

La photographie au microscope électronique d'un échantillon de rapport $Co/Co + Mo = 0, 50$ est reproduite sur la figure 13. Le produit est constitué de petites cristallites de forme arrondie, difficilement dissociables aux ultrasons. Ces cristallites ont une dimension comprise entre 100 et 1 000 Å.

L'identification précise, à l'aide du diagramme de diffraction électronique, des constituants de l'échantillon n'est pas possible. Les quelques anneaux de diffraction présents (Figure 12) peuvent correspondre aux composés MoS_2 et CoS_2. La précision de repérage de la position des raies n'est cependant pas suffisante pour lever l'indétermination. Cette imprécision est due en partie à l'élargissement des raies provenant de la faible dimension des cristallites.

II.4. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

II.4.1. Rappel des propriétés magnétiques des sulfures de molybdène et de cobalt

Les sulfures de molybdène MoS_3 et MoS_2 sont des composés diamagnétiques.

Dans la famille des sulfures de cobalt (129), Co_9S_8 est antiferromagnétique avec une température de Néel voisine de 300° K. Le sulfure Co_3S_4 présente un paramagnétisme indépendant de la température. Le sulfure CoS peut être considéré comme un mélange de Co_9S_8 et de Co_3S_4. Le disulfure CoS_2 est ferromagnétique (130) avec une température de Curie de 110° K.

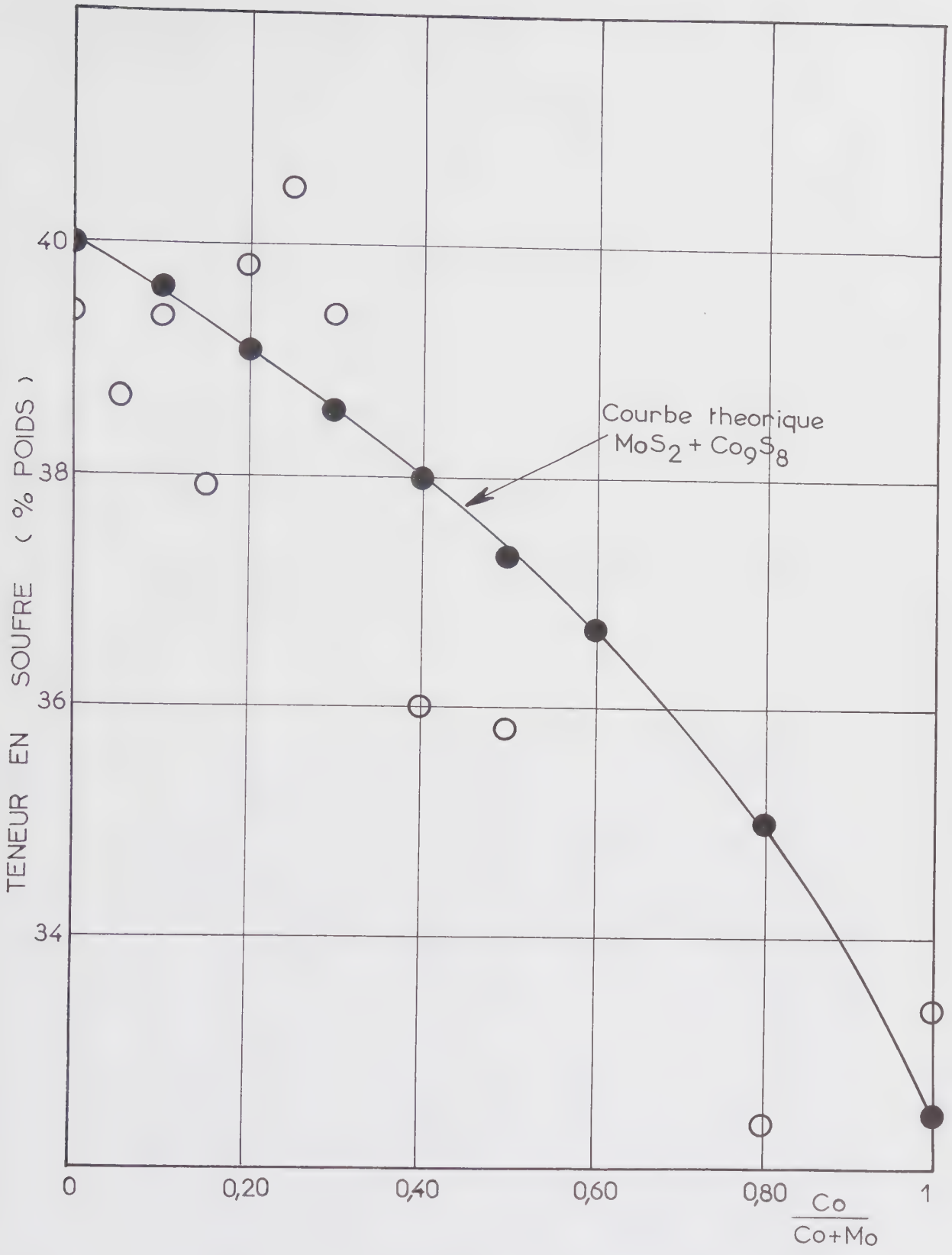
II.4.2. Spectres de R.P.E. à température ambiante

Les divers échantillons de rapport Co/Co + Mo variant de 0 à 1 ont été examinés à la température ambiante. Un signal se manifeste dans l'échantillon ne contenant que du molybdène. Il est situé à $g = 2,007$ et sa largeur ΔH est de 90 gauss (Figure 14). Ce signal persiste dans les échantillons dont le rapport Co/Co + Mo est compris entre 0 et 0,5. Il garde toujours la même forme et les mêmes extremum ; seule son intensité varie. Il disparaît dès que le rapport Co/Co + Mo des échantillons analysés est supérieur à 0,5.

L'ensemble de ces constatations indique que le signal est dû à une espèce paramagnétique du molybdène.

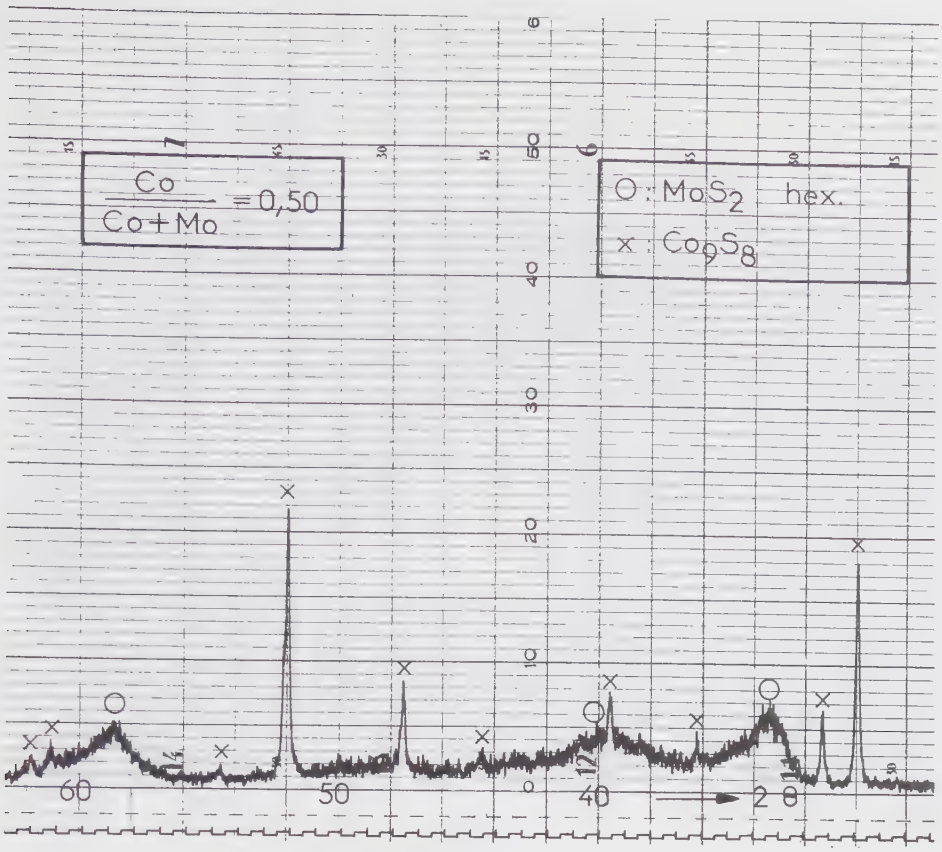
La décomposition thermique du trisulfure de molybdène MoS_3, qui se produit lors de la préparation des catalyseurs, peut conduire à des ions Mo^{5+}, Mo^{4+} et Mo^{3+} de configuration électronique $(4p)^1$, $(4p)^2$ et $(4p)^3$. Seules les configurations $(4p)^1$ et $(4p)^3$ peuvent donner lieu à un signal R.P.E. ; la configuration $(4p)^2$ du molybdène ne donne pas lieu à un signal.

Les caractéristiques g et ΔH du signal observé sur les catalyseurs correspondent à celles que divers auteurs ont attribuées à l'ion Mo^{5+} (131,



Teneur en soufre des catalyseurs massiques

Figure 10


Co / Co+Mo = 0,50
O : MoS2 hex.
x : Co9S8
60
50
40
2 θ

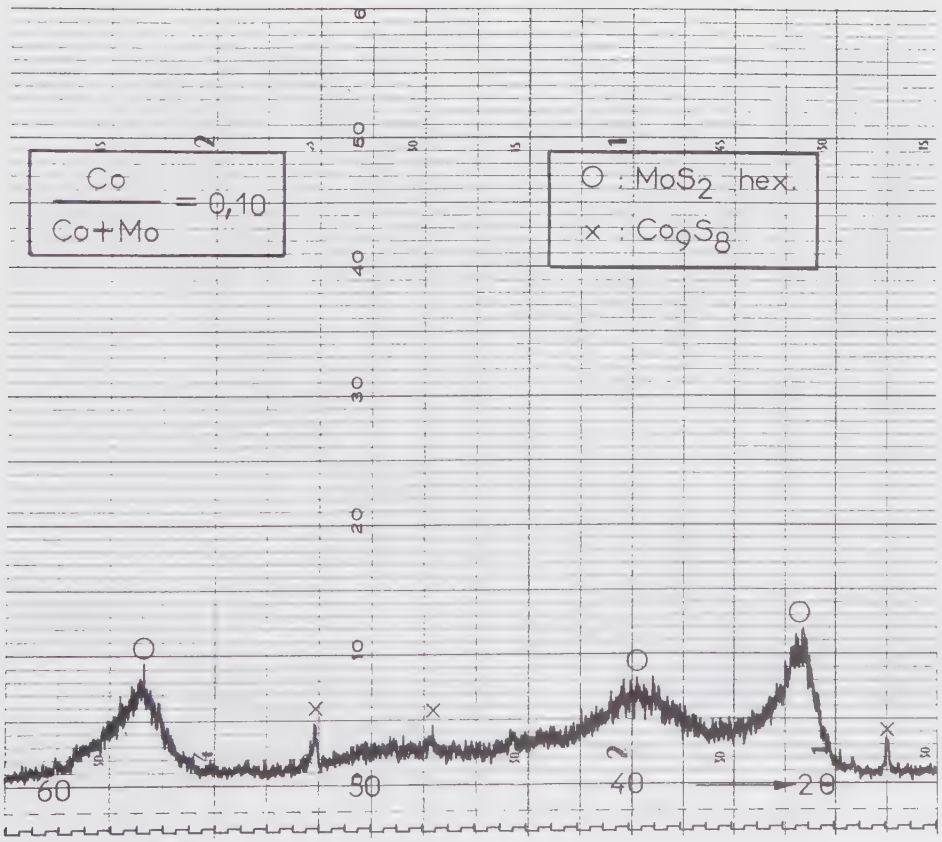

Co / Co+Mo = 0,10
O : MoS2 hex.
x : Co9S8
60
50
40
2 θ

Figure 11

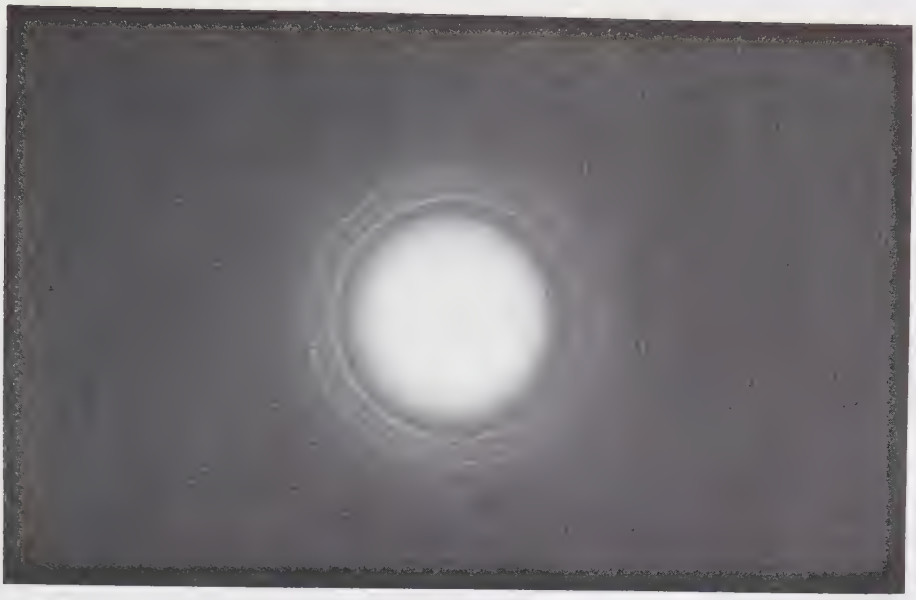
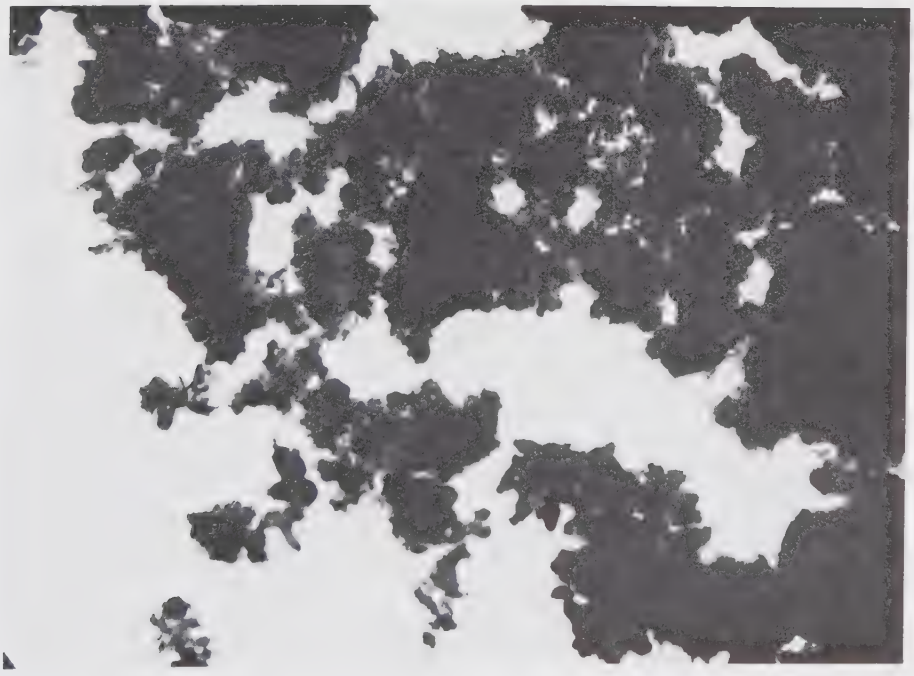
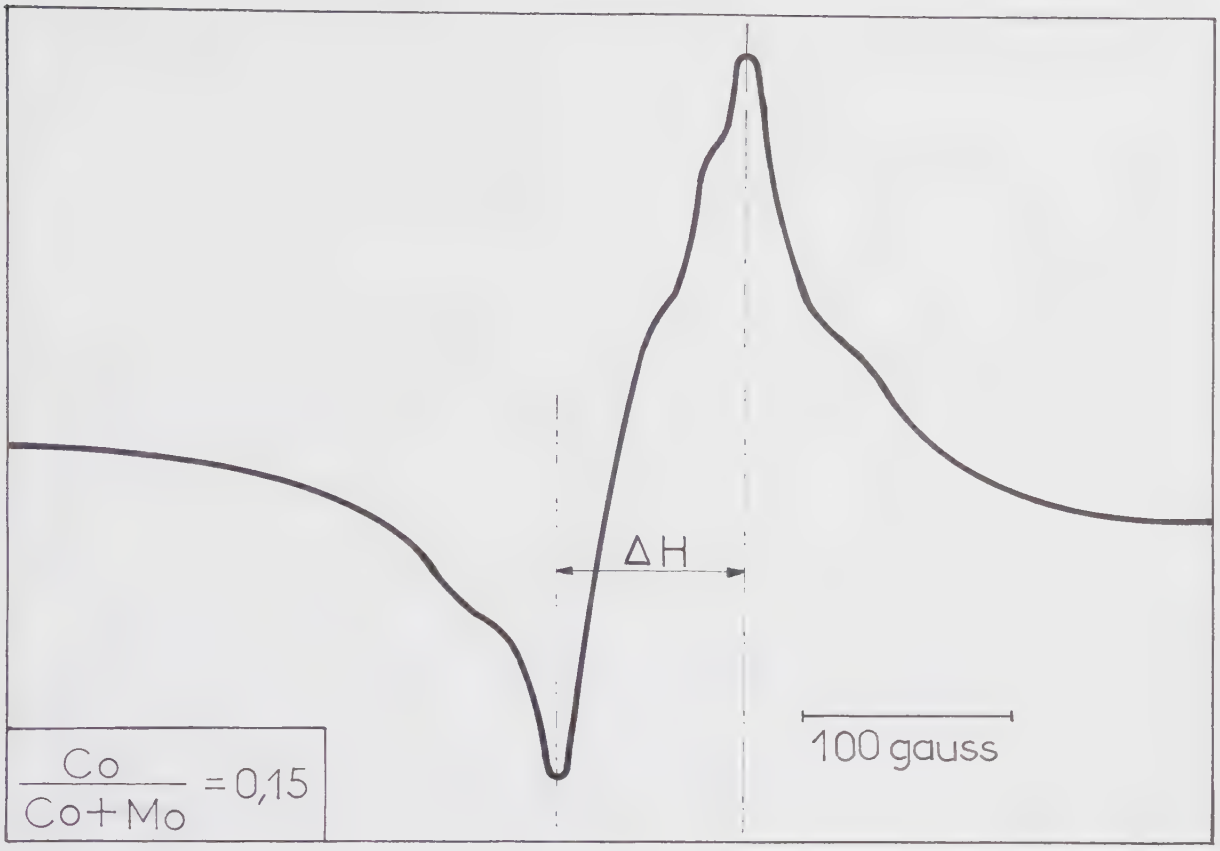


Fig. 12



Grossissement = 30.000

Fig. 13



Spectre R.P.E. à température ambiante

$\Delta H = 90\,g$

$g \# 2{,}007$

Figure 14

132). On remarquera toutefois que le signal n'est pas simple (Figure 14). Les données actuelles de la littérature ne permettent pas d'expliquer avec certitude ces particularités. Elles peuvent provenir :

- de la présence de molybdène dans des sites différents
- de la présence de plusieurs composés
- des 25 % de noyaux de molybdène à spin nucléaire non nul.

On a représenté, sur la figure 15, les variations de l'intensité du signal R. P. E. en fonction du rapport Co/Co + Mo. La courbe obtenue montre que la teneur en Mo^{5+} décroît quand le rapport Co/Co + Mo augmente, depuis une concentration maximale en ions paramagnétiques Mo^{5+}, de l'ordre de 10^{-2} pour cent, observée pour les échantillons très pauvres en cobalt.

II. 4. 3. Mise en évidence d'une température de transition magnétique

Pour les échantillons contenant du sulfure de cobalt, il apparaît entre -130 et -140° C, un nouveau signal dont l'intensité est multipliée par un facteur 10 lorsque l'on passe de la première à la seconde de ces températures (Figure 16). A - 140° C, la raie obtenue est centrée à g = 2, 17 ; sa largeur varie entre 300 et 600 gauss selon la teneur en sulfure de cobalt. Le signal n'est pas perturbé par celui de Mo^{5+} qui est trop peu intense pour apparaître dans ces conditions.

Lorsque le rapport Co/Co + Mo des échantillons analysés est compris entre 0, 5 et 1, la raie précédente subsiste, mais son intensité est environ 100 fois plus faible.

II. 4. 4. Spectres à - 180° C

Nous avons suivi, sur l'échantillon de rapport Co/Co + Mo = 0, 20, l'évolution des caractéristiques de la raie du sulfure de cobalt en fonction de la température entre - 145 et - 170° C. La figure 17 représente les variations de la largeur, de la hauteur et de l'intensité de cette raie en fonction de la température. Il apparaît qu'en dessous de - 160° C, la température n'a plus d'influence sur l'intensité du signal. Ses caractéristiques à - 180° C sont représentées sur la figure 18.

L'étude quantitative des variations de l'intensité du signal fourni par l'espèce paramagnétique du cobalt, en fonction du rapport Co/Co + Mo (Figure 19), indique une concentration maximale de cette espèce pour un rapport Co/Co + Mo situé entre 0, 20 et 0, 25.

II. 5. DISCUSSION DES RESULTATS

Parmi les résultats de l'étude physico-chimique de la masse catalytique que nous venons de présenter, ceux concernant le signal de R. P. E. à très basse température apparaissent comme particulièrement intéressants. En effet, le maximum de ce signal apparaît pour un rapport Co/Co + Mo compris entre 0, 20 et 0, 25, correspondant à la composition des catalyseurs ayant la plus grande activité.

Il semble que, dans ces catalyseurs, il existe une forme particulière de cobalt, caractérisée par une transition magnétique entre - 130 et - 140° C. L'extinction totale du signal de R. P. E. pour une température supérieure à - 130° C ne nous permet pas de conclure quant au comportement magnétique de l'espèce en question, au delà de la température de transition. Seule une étude thermomagnétique aux basses températures permettrait de poursuivre les investigations.

Il faut remarquer qu'aucun sulfure de cobalt connu ne présente de transition magnétique dans la même zone de température que nos catalyseurs, avec une forme basse température susceptible de donner un signal de R. P. E. Tout au plus, la forme de cobalt responsable de cette transition magnétique apparaissant vers 140° K peut elle suggérer une parenté avec le sulfure CoS_2, dont le point de Curie est de 30° inférieur. Une hypothèse serait que l'espèce donnant le signal de R. P. E. comporte des atomes de cobalt dans une structure voisine de celle de CoS_2. Le fait que cette espèce ne se manifeste qu'en présence d'une quantité de sulfure de molybdène très importante, suggère qu'elle serait stabilisée par ce dernier et que la proximité d'atomes de molybdène est indispensable pour son apparition.

L'application des techniques d'études structurales basées sur la diffraction des rayons X ou des électrons, apparaît, d'après ce qui précède, inutilisable pour l'identification des espèces actives dans les masses étudiées. Pour cette raison, nous avons cherché à "révéler" la structure du solide par un traitement thermique approprié, dans le but de pouvoir utiliser, avec le maximum de succès, les techniques dont l'apport manquait dans les études présentées plus haut.

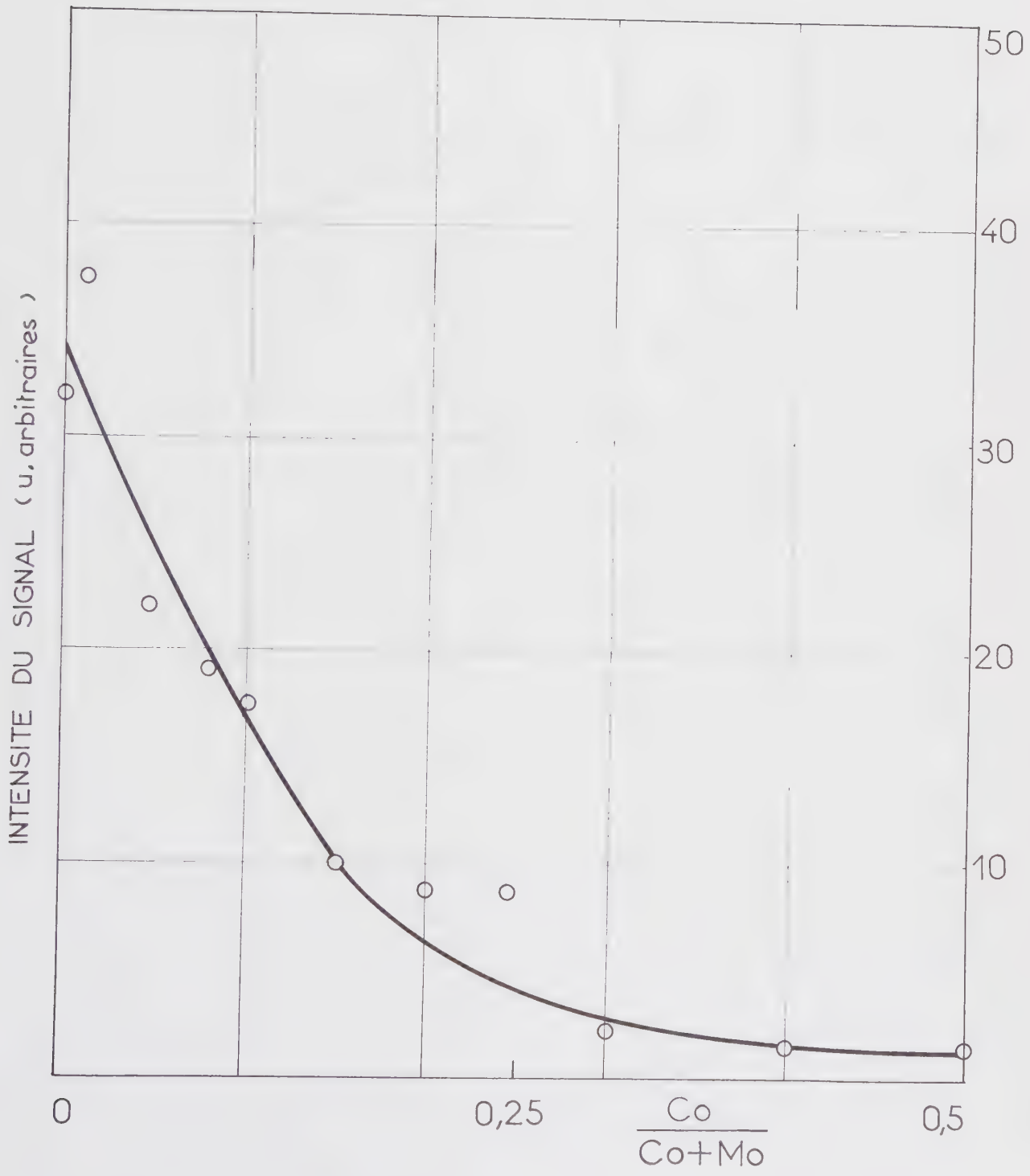
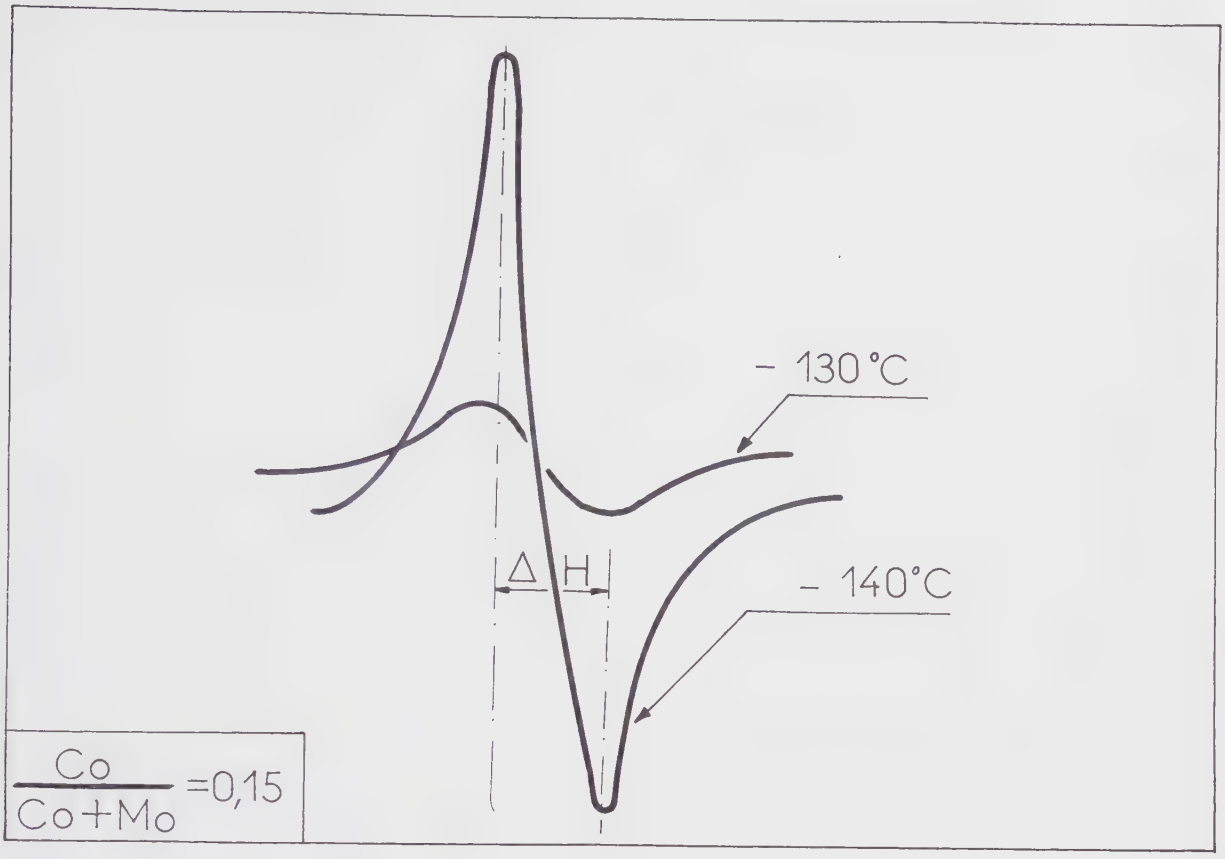

INTENSITE DU SIGNAL (u. arbitraires)
50
40
30
20
10
0
0,25
0,5
Co
Co+Mo

Figure 15



Spectres R.P.E. à -130°C et -140°C

$\Delta H = 350\,g$

Figure 16

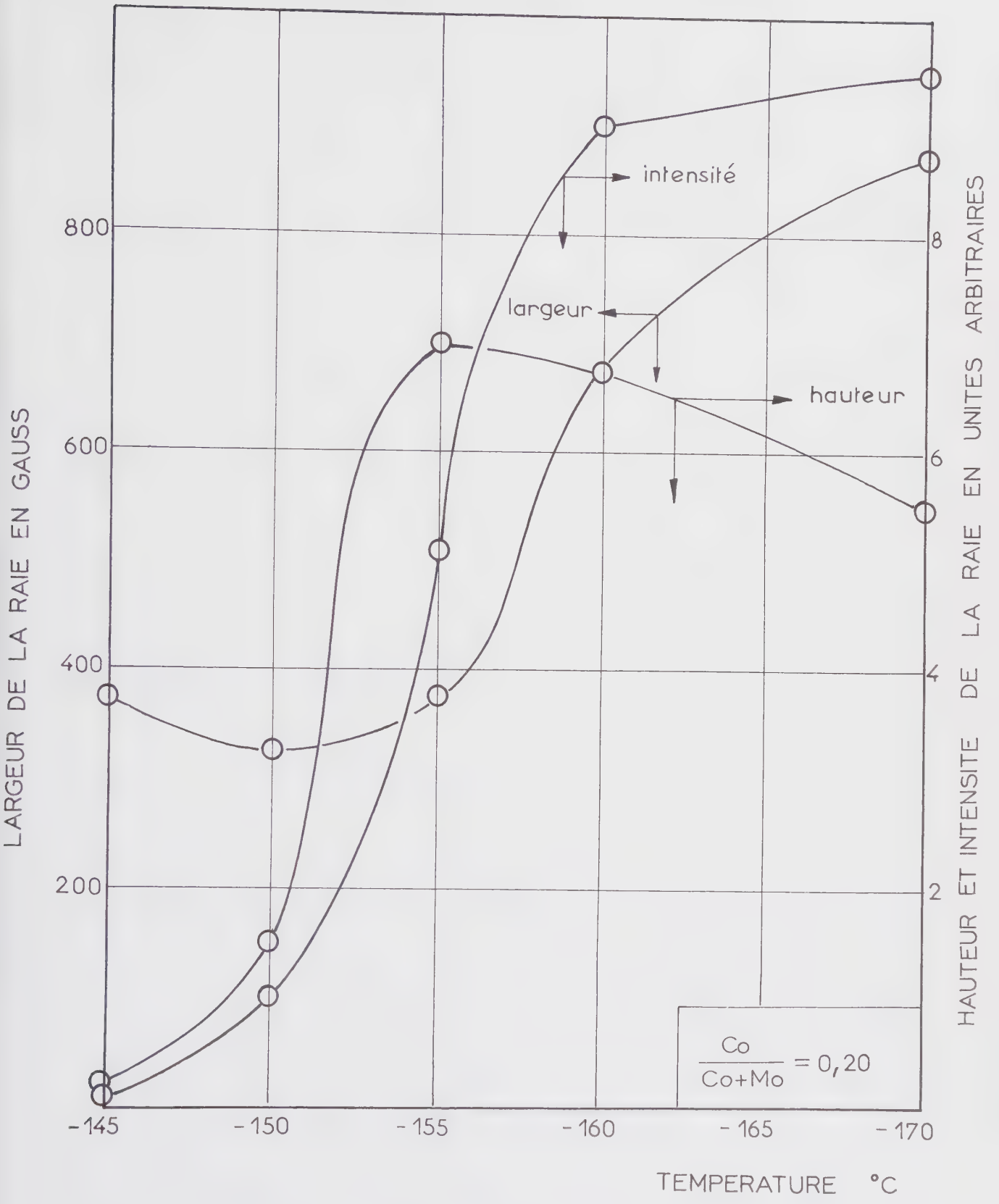
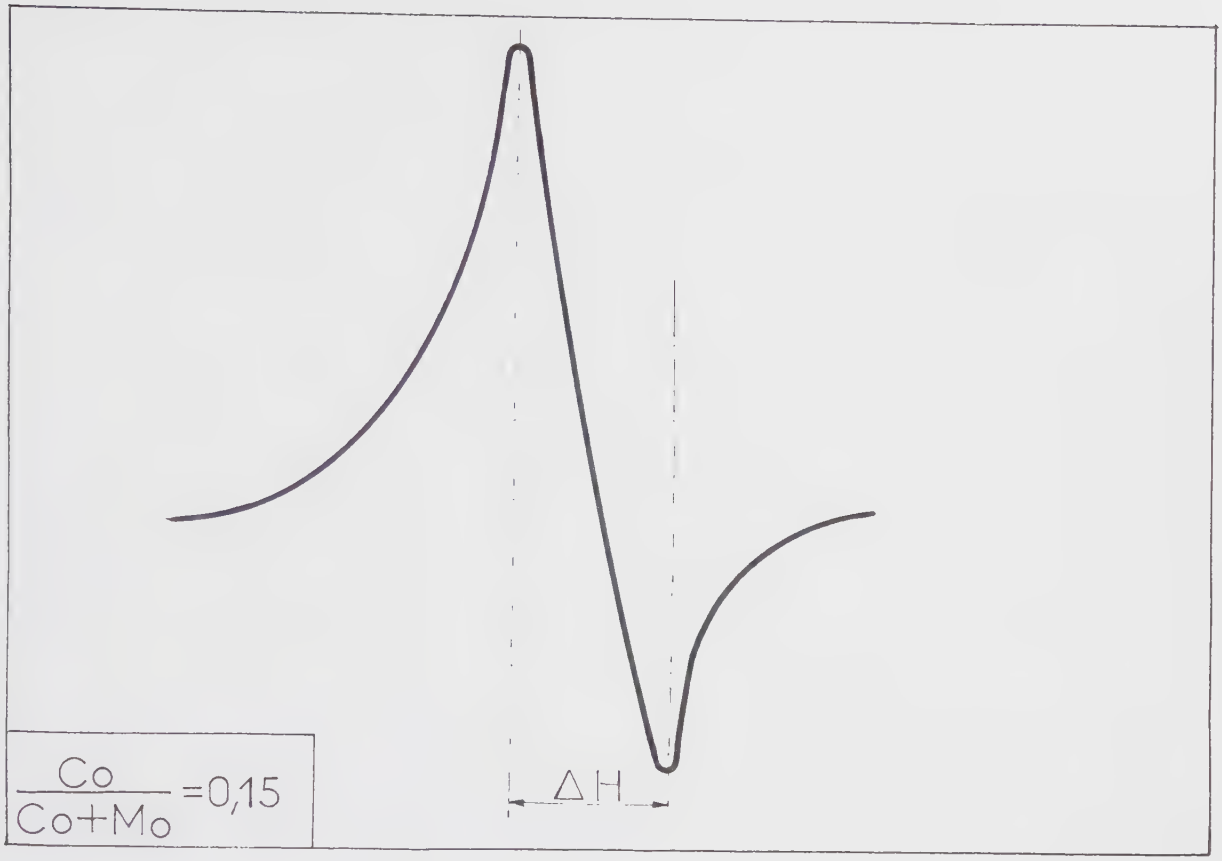

intensité
largeur
hauteur
800
600
400
200
8
6
4
2
-145
-150
-155
-160
-165
-170
LARGEUR DE LA RAIE EN GAUSS
HAUTEUR ET INTENSITE DE LA RAIE EN UNITES ARBITRAIRES
TEMPERATURE °C
Co / Co+Mo = 0,20

Figure 17



Spectre R.P.E. à -180°C

ΔH= 500g

g # 2,17

Figure 18

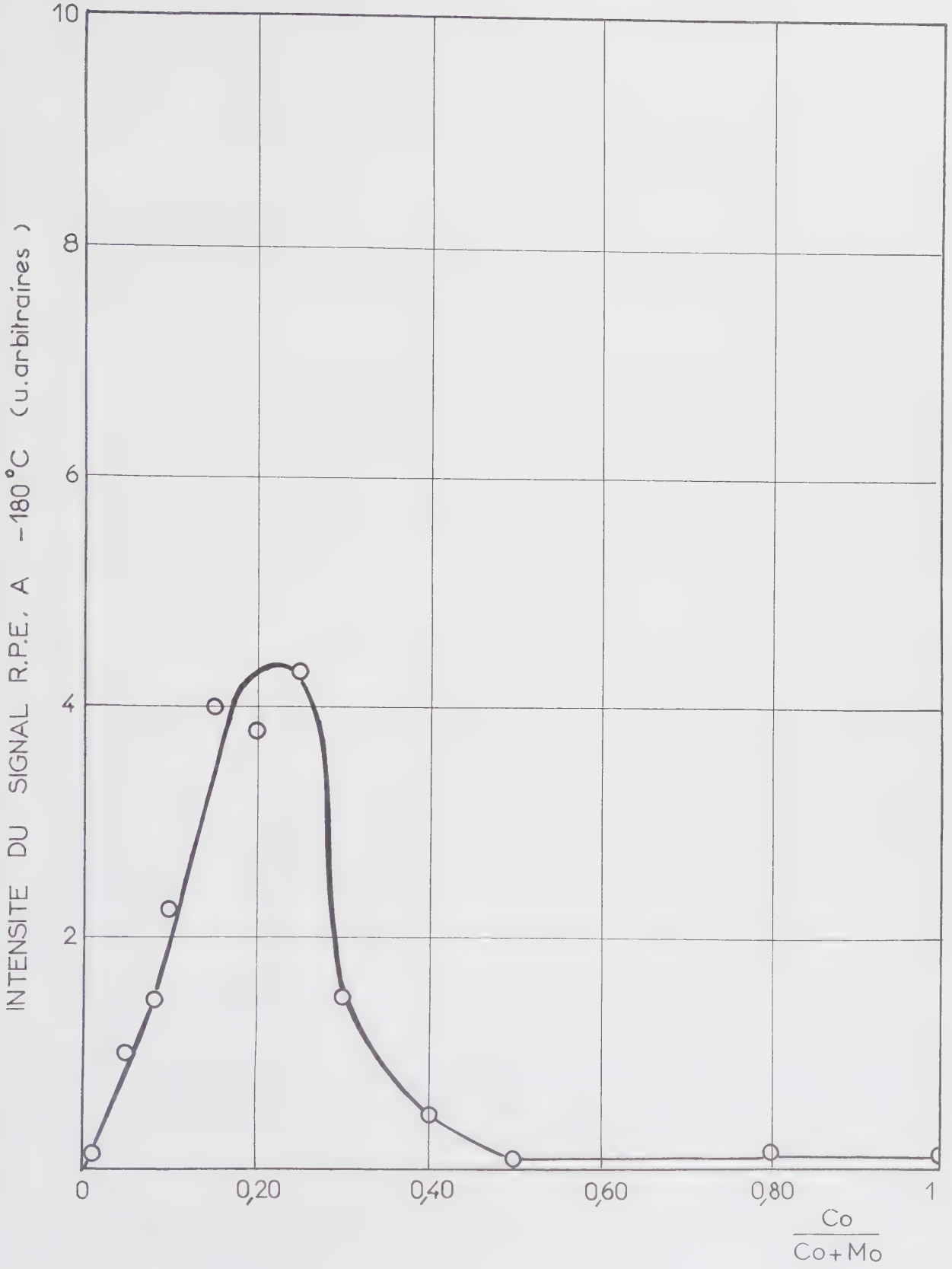

INTENSITE DU SIGNAL R.P.E. A -180°C (u.arbitraires)
10
8
6
4
2
0
0,20
0,40
0,60
0,80
1
Co / Co+Mo

Figure 19

III. ETUDE DES CATALYSEURS CRISTALLISES

III. 1. INTRODUCTION

Un protocole normalisé a été mis au point pour provoquer la recristallisation des échantillons étudiés. Ce protocole est le suivant :

1. Chauffage sous argon de la température ambiante à 1 000° C (durée de la montée en température : 3 heures)
2. Maintien de la température à 1 000° C pendant 4 heures
3. Refroidissement sous argon de 1 000° C à la température ambiante (durée de refroidissement : 15 heures).

On arrive de la sorte à conférer aux masses catalytiques, une organisation cristalline suffisante, pour qu'une étude de diffraction des rayons X leur soit applicable.

III. 2. MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

L'activité catalytique des échantillons recuits est mesurée dans le test haute pression B. Compte tenu des résultats précédents, il a semblé suffisant de caractériser l'activité par la seule mesure de l'hydrogénation du cyclohexène. La charge (tableau 1), adaptée à la mesure des activités des masses cristallisées, ne renferme pas de cyclohexane pour des impératifs d'analyse chromatographique. Par ailleurs, la faible concentration en thiophène ne permet pas de mesurer sa conversion de manière suffisamment sensible.

III. 2. 1. Mise en régime des catalyseurs

Nous avons pu suivre, en fonction du temps, les variations de l'activité des catalyseurs pendant la période de mise en régime. Cette période est caractérisée par une variation monotone de l'activité jusqu'à un palier caractéristique de l'état stable de la masse catalytique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII et représentés sur les figures 20, 21 et 22. Deux types de mise en régime sont observés. Dans le cas des échantillons pour lesquels le rapport Co/Co + Mo est inférieur à

Tableau VIII

HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE

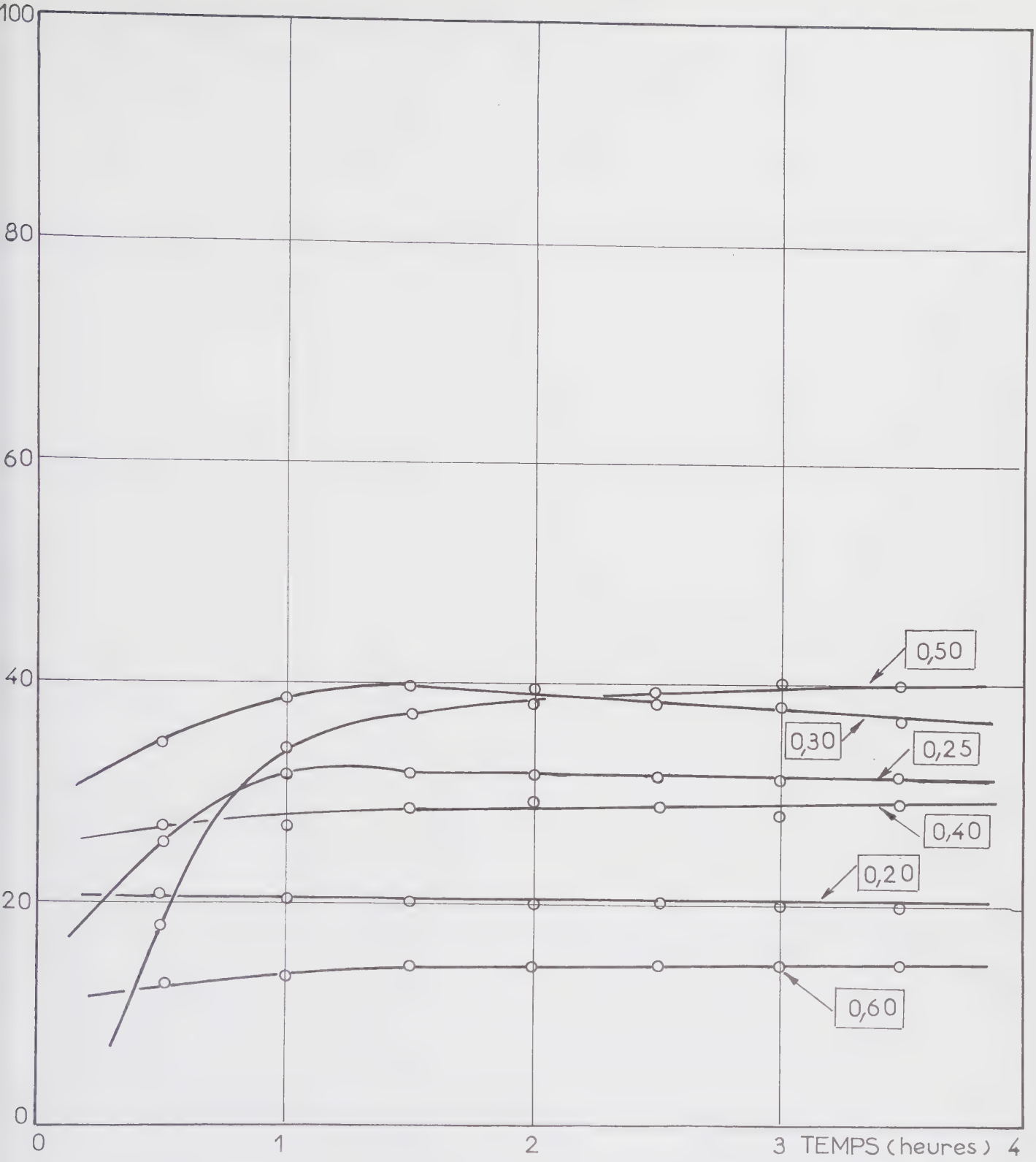
MISE EN REGIME DES CATALYSEURS

ACTIVITES BRUTES EN FONCTION DU TEMPS

Temps (heures) / Co/Co + Mo	0, 5	1	1, 5	2	2, 5	3	3, 5
0, 00	83, 4	51, 0	42, 0	38, 0	34, 7	33, 1	31, 3
0, 01	8, 1	6, 1	5, 1	4, 6	5, 3	5, 0	4, 9
0, 05	9, 0	7, 5	7, 0	6, 7	6, 6	5, 9	5, 5
0, 10	19, 6	12, 7	10, 6	10, 1	9, 85	9, 60	9, 45
0, 15	16, 3	12, 3	10, 5	10, 0	8, 1	7, 2	6, 9
0, 20	20, 3	20, 4	20, 4	20, 0	20, 2	19, 8	20, 0
0, 25	25, 5	31, 2	31, 8	31, 2	31, 0	30, 9	31, 0
0, 30	34, 7	38, 4	39, 7	38, 6	38, 4	37, 6	36, 8
0, 40	26, 8	26, 8	28, 4	29, 5	28, 6	27, 6	29, 6
0, 50	17, 8	33, 6	37, 0	38, 2	39, 5	39, 9	40, 3
0, 60	12, 6	13, 0	13, 3	13, 4	13, 3	13, 3	13, 3

Mise en régime des catalyseurs en fonction du temps et du rapport Co/Co+Mo

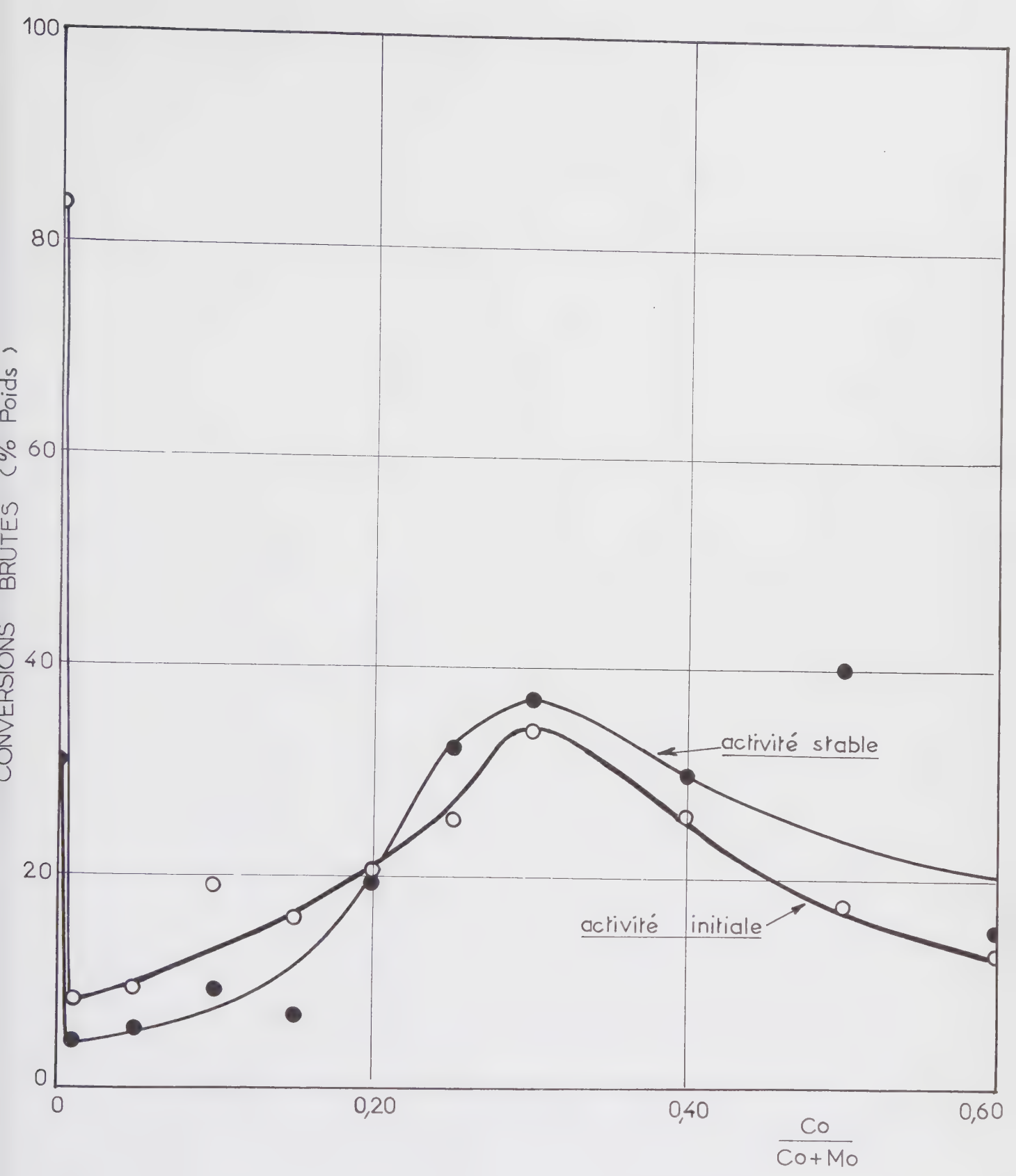
Figure 20



Mise en régime des catalyseurs en fonction du temps

et du rapport Co/Co+Mo

Figure 21



Mise en régime des catalyseurs en fonction du rapport Co/Co + Mo

Figure 22

Tableau IX

HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE

ACTIVITES SPECIFIQUES ET INTRINSEQUES
A L'ETAT STABLE DU CATALYSEUR

Co/Co + Mo	0, 00	0, 01	0, 05	0, 10	0, 15	0, 20	0, 25	0, 30	0, 40	0, 50	0, 60
Activité brute à l'état stable du catalyseur	31, 3	4, 9	5, 5	9, 45	6, 9	20	31	36, 8	29, 6	40, 3	13, 3
Poids du lit catalytique (en g)	15, 74	15, 91	15, 90	17, 0	15, 90	15, 21	15, 60	15, 10	15, 53	14, 65	13, 0
Activité/g de catalyseur	2, 0	0, 308	0, 346	0, 556	0, 434	1, 32	2, 0	2, 44	1, 90	2, 75	1, 02
Surface spécifique (m^2/g)	3, 4	1, 8	1, 6	1, 6	1, 2	1, 5	1, 6	1, 4	1, 1	1, 9	1, 2
Activité/m^2 de catalyseur	0, 59	0, 171	0, 216	0, 348	0, 362	0, 880	1, 25	1, 74	1, 73	1, 45	0, 85

0, 20, la mise en régime s'accompagne d'une perte d'activité. Ce phénomène est particulièrement spectaculaire pour le catalyseur ne contenant pas de cobalt. Le catalyseur caractérisé par un rapport Co/Co + Mo = 0, 20 semble être en régime stable dès les premiers instants de la réaction. Lorsque le rapport Co/Co + Mo est supérieur à 0, 20, la mise en régime se traduit par un gain d'activité.

III. 2. 2. Variations de l'activité catalytique en fonction du rapport Co/Co + Mo dans le catalyseur

Le tableau IX rassemble les résultats expérimentaux relatifs aux activités spécifiques et intrinsèques des catalyseurs. Les activités mentionnées sont celles correspondant à l'état stable du catalyseur.

La figure 23 montre que, dans le cas des sulfures cristallisés, l'activité intrinsèque maximale pour la réaction d'hydrogénation du cyclohexène est obtenue pour un rapport Co/Co + Mo voisin de 0, 30. Il apparaît d'autre part, qu'une faible addition de sulfure de cobalt au sulfure de molybdène provoque une baisse brutale de l'activité de ce dernier.

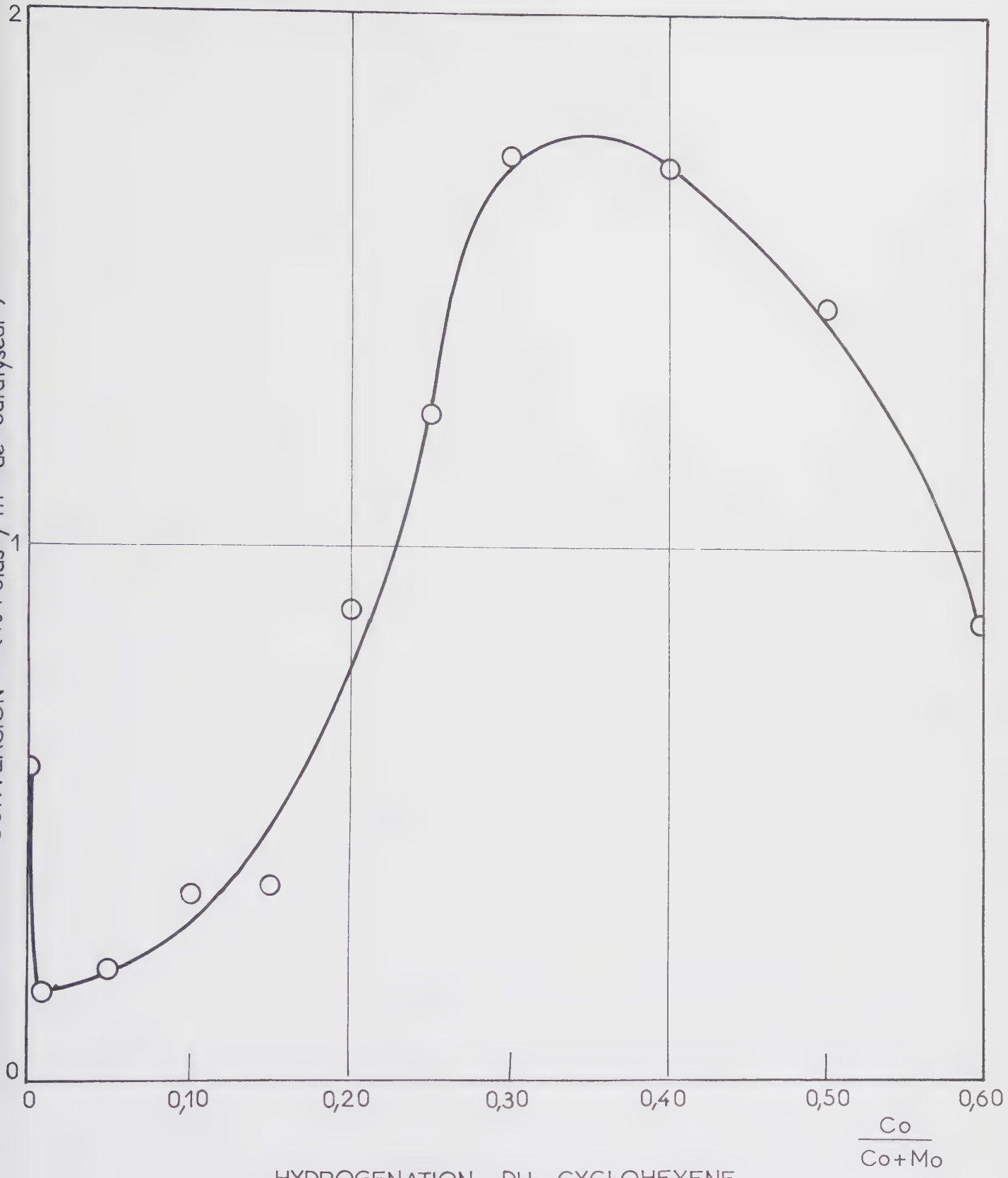
III. 3. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

III. 3. 1. Dosage du soufre

Les courbes représentatives des teneurs en soufre des catalyseurs dans leur état initial et leur état stable, en fonction du rapport Co/Co + Mo, sont portées sur la figure 24.

On constate, pour les variations de la teneur en soufre pendant la mise en régime des catalyseurs, des effets qui rappellent ceux observés pour l'activité catalytique. Alors que, aux erreurs expérimentales près, les courbes des deux états des catalyseurs sont sensiblement confondues lorsque le rapport Co/Co + Mo est inférieur à 0, 15, on observe au-delà de cette valeur, une nette séparation. Dans ce cas, la mise en régime des catalyseurs s'accompagne d'une perte de soufre.

Il convient de remarquer également que, quel que soit l'état du catalyseur et son rapport Co/Co + Mo, sa teneur en soufre est supérieure à la teneur théorique correspondant au mélange MoS_2 et Co_9S_8.



HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE

Figure 23

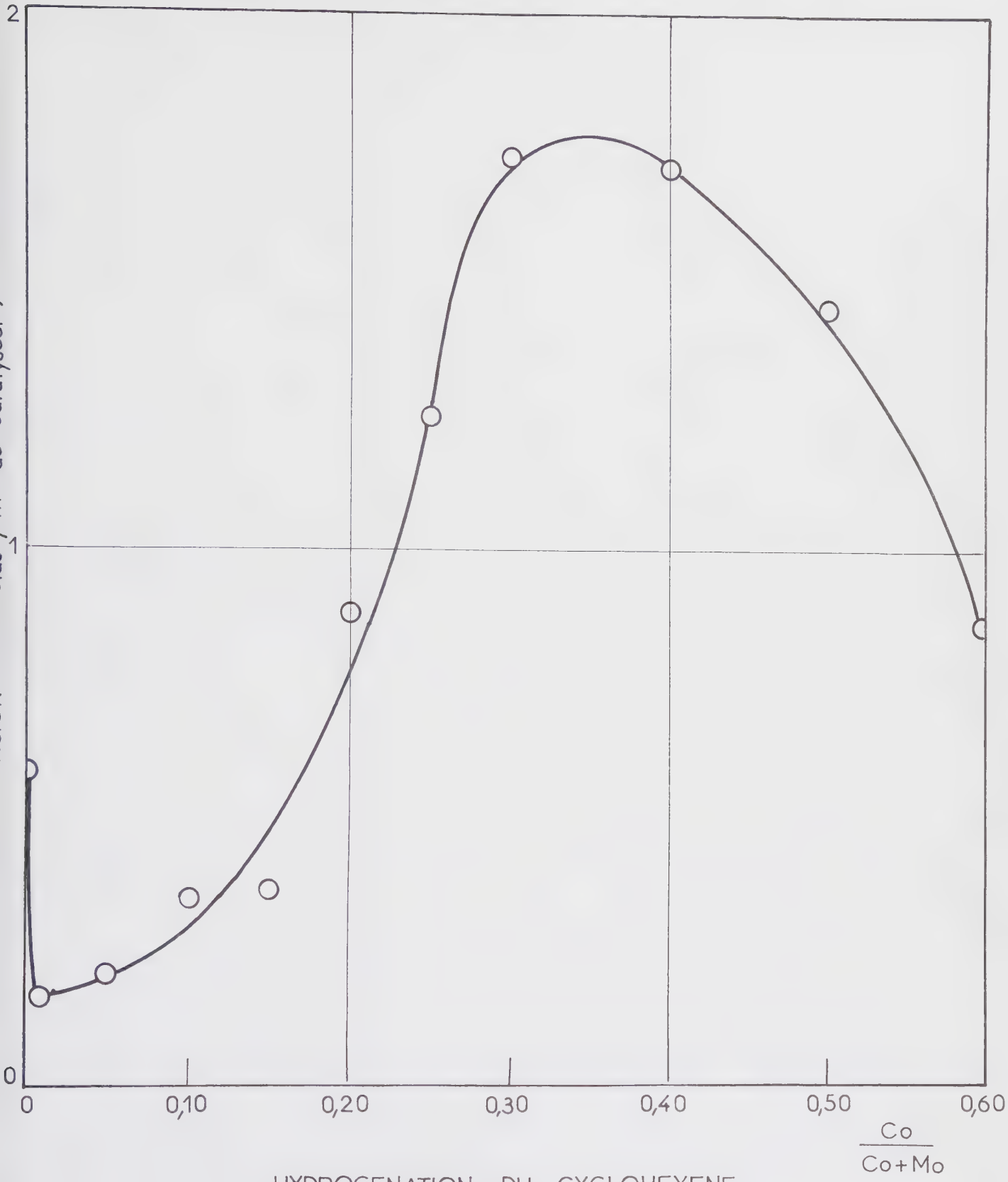
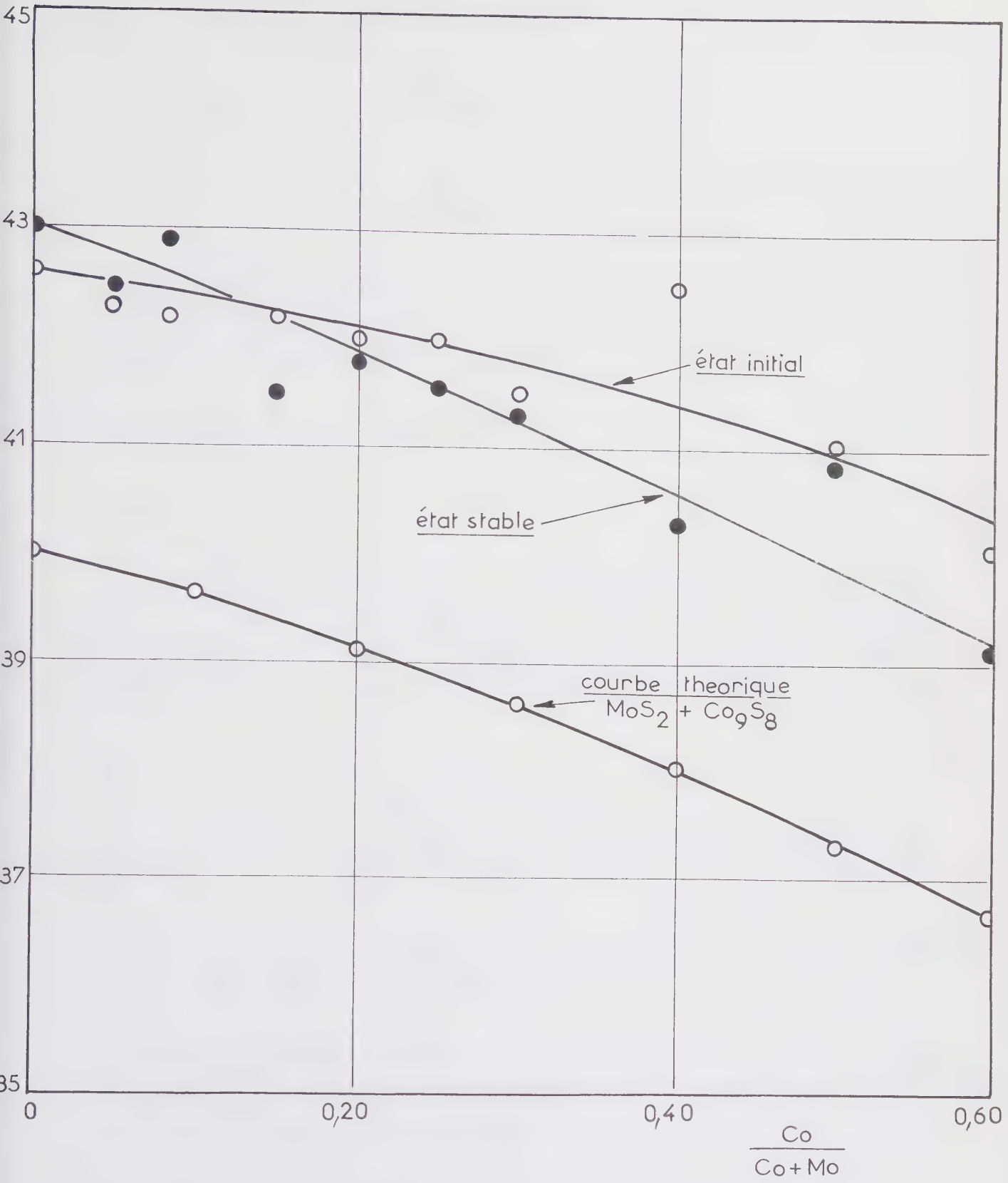

2
1
0
0
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
Co
Co+Mo
HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE

Figure 23



Teneur en soufre des catalyseurs cristallisés

Figure 24

III. 3. 2. Mesure de la densité structurale

La courbe représentative des variations de la densité structurale des catalyseurs dans leur état initial en fonction du rapport Co/Co + Mo, présente trois zones bien distinctes (Figure 25).

La première, délimitée par les valeurs 0 et 0, 15 de la variable Co/Co + Mo, est caractérisée par une très forte augmentation de la densité structurale. L'extrapolation de cette portion de courbe pour des valeurs du rapport Co/Co + Mo supérieures à 0, 15 conduirait à des densités structurales anormalement élevées pour les échantillons riches en cobalt.

La seconde zone comprise entre les valeurs 0, 15 et 0, 25 du rapport Co/Co + Mo, se présente comme un segment de droite de pente négative.

Au-delà de Co/Co + Mo = 0, 25, la densité structurale augmente à nouveau avec le rapport Co/Co + Mo.

La courbe représentative des variations de la densité structurale des catalyseurs dans leur état stable, présente en gros les mêmes anomalies, mais plus atténuées. Il ne persiste plus qu'un point d'inflexion aux alentours de Co/Co + Mo = 0, 30. La courbe s'écarte cependant de manière significative de la droite qui représente la densité du simple mélange des sulfures.

III. 3. 3. Evolution de la surface spécifique

Les courbes représentatives des variations de la surface spécifique des états initiaux et stables des catalyseurs sont présentées sur la figure 26.

On remarque que la présence d'une faible quantité de sulfure de cobalt dans les échantillons, conduit à des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles que celles présentées par MoS_2 pur.

On remarque également que la mise en régime du catalyseur provoque des variations de la surface spécifique en sens inverse de part et d'autre d'une teneur voisine de celle caractérisée par un rapport Co/Co + Mo proche de 0, 20. Cet effet rappelle celui observé pour l'évolution de la teneur en soufre et de la densité structurale des catalyseurs.

III. 3. 4. Analyse cristallographique

III. 3. 4. 1. Rappel de la structure des sulfures de molybdène et de cobalt

a) le sulfure de molybdène

Le sulfure de molybdène MoS_2 appartient à la famille des composés qui cristallisent dans une structure en feuillets. Chaque feuillet est constitué d'une couche d'atomes de molybdène prise en "sandwich" entre deux couches d'atomes de soufre. A l'intérieur d'un feuillet, les liaisons sont essentiellement covalentes alors qu'entre les feuillets, les liaisons sont du type Van der Waals. Dans chaque feuillet, les atomes de molybdène sont entourés de six atomes de soufre, suivant une coordination prismatique trigonale (142).

Dans la forme hexagonale du sulfure de molybdène, chaque feuillet se déduit de son voisin immédiat par une translation suivie d'une rotation de 180° autour de l'axe c de la structure (138). Les paramètres de la maille sont :

$$a = 3,1602 \text{ Å} \qquad c = 12,294 \text{ Å}$$

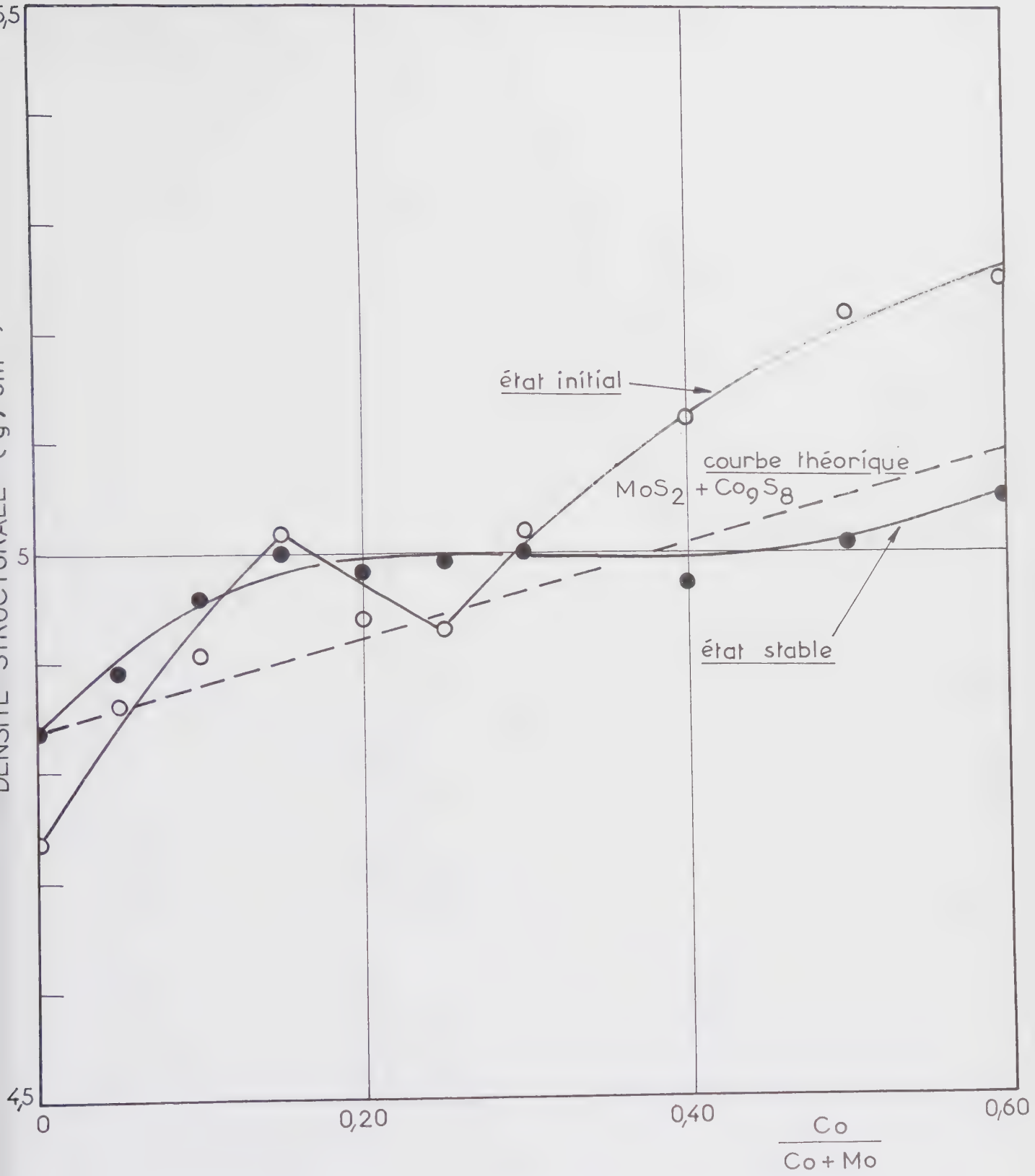
Il existe également une autre forme de sulfure de molybdène de symétrie rhomboédrique (137). La détermination de sa structure a fait l'objet de nombreuses controverses. Elle a finalement été établie par Jellinek, Brauer et Muller (143). Les feuillets sont du même type que dans la forme hexagonale, mais le passage d'un feuillet au voisin le plus immédiat correspond à une simple translation (Figure 27). Le paramètre a de la maille rhomboédrique décrite dans des axes hexagonaux, a la même valeur que celui de la maille hexagonale. Le paramètre c est 1, 5 fois plus grand que celui de la maille hexagonale.

b) les sulfures de cobalt

Chaque sulfure de cobalt ne donne lieu qu'à une seule forme cristallographique. Le tableau X rassemble les valeurs des paramètres des réseaux des différents sulfures de cobalt connus.

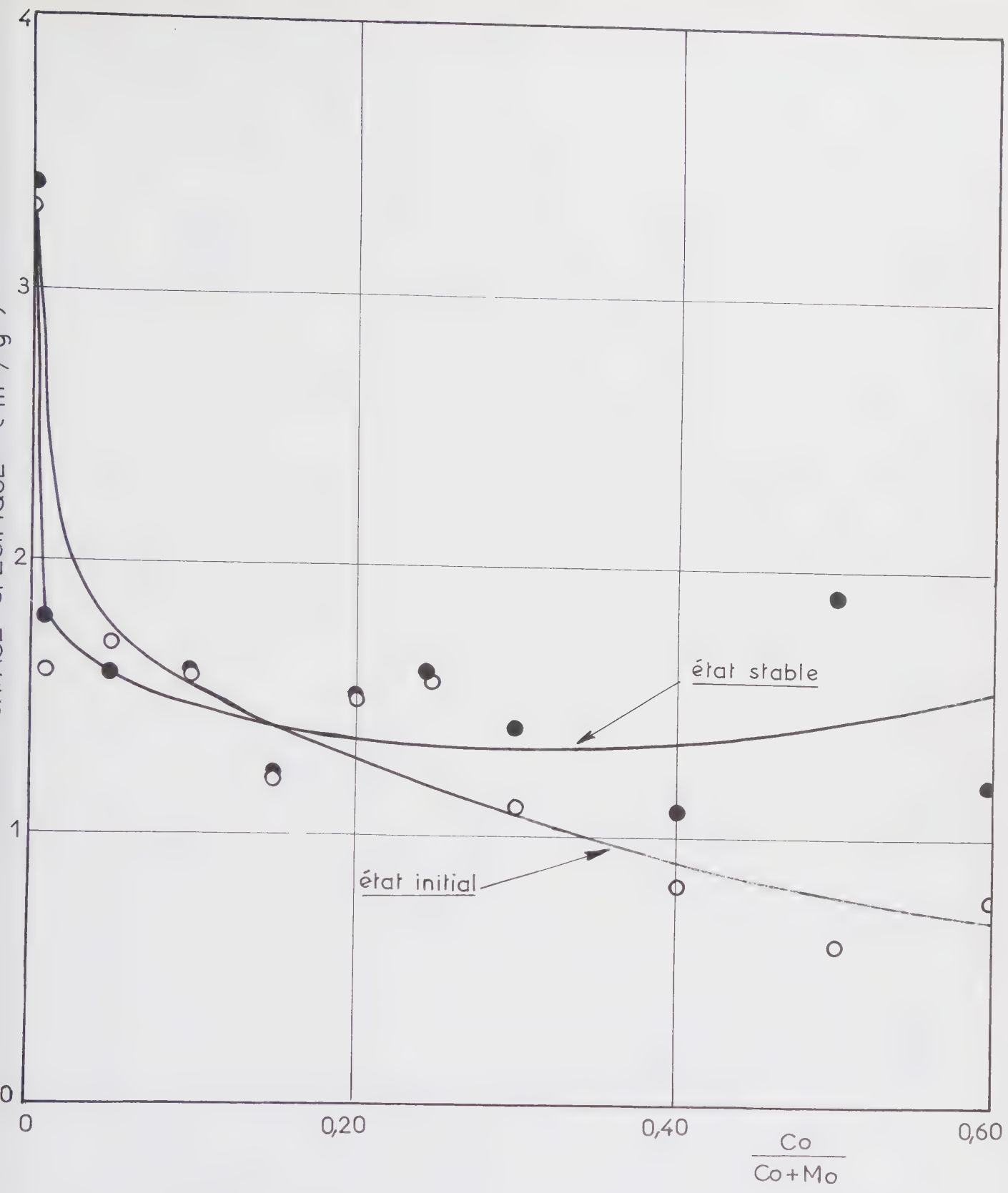
III. 3. 4. 2. Description des diffractogrammes

Nous avons analysé par diffraction des rayons X chacune des masses catalytiques dans son état initial et dans son état stable. Quelques diffractogrammes types sont représentés sur les figures 28 à 31.



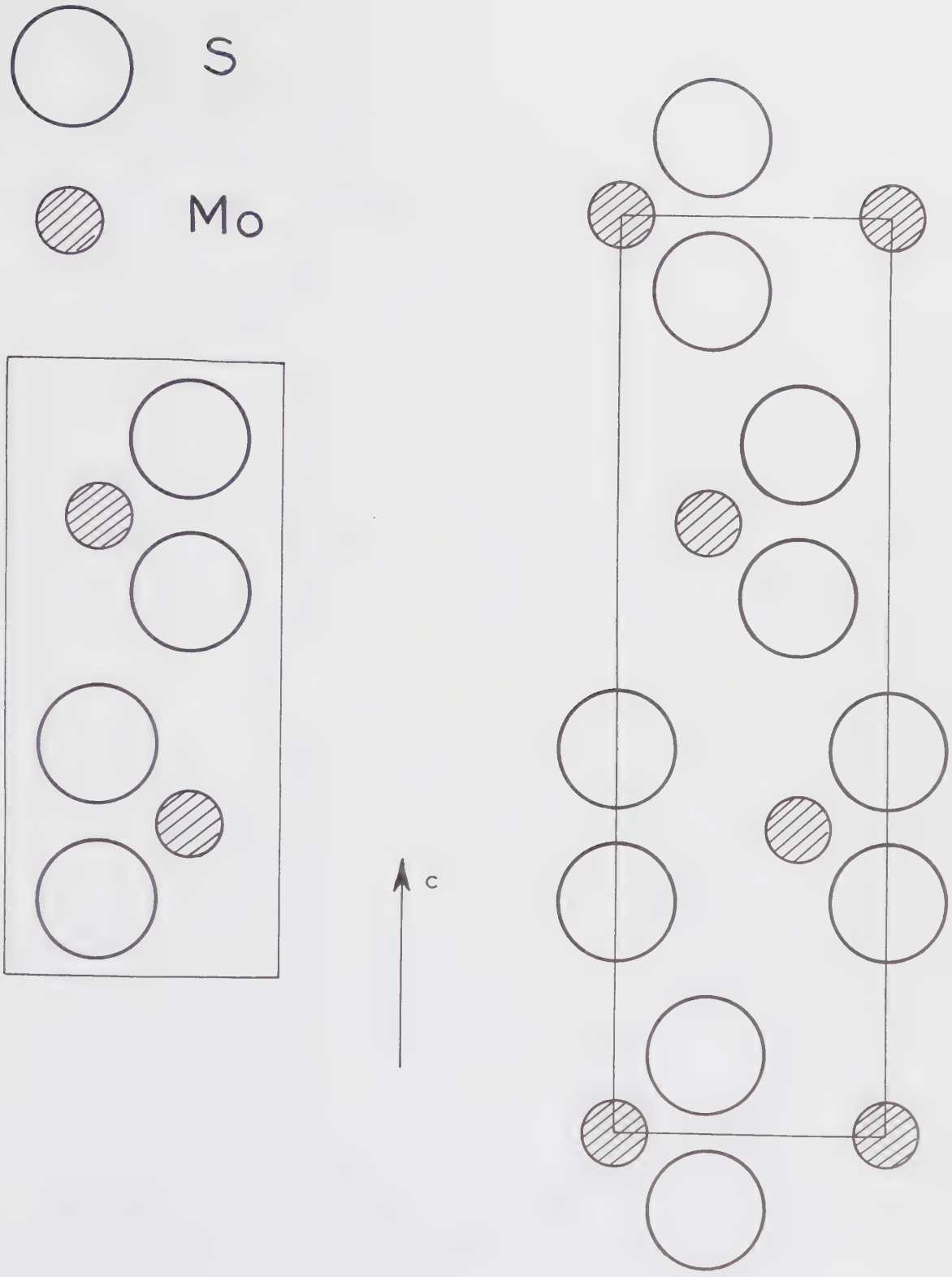
Densité structurale des catalyseurs cristallisés

Figure 25



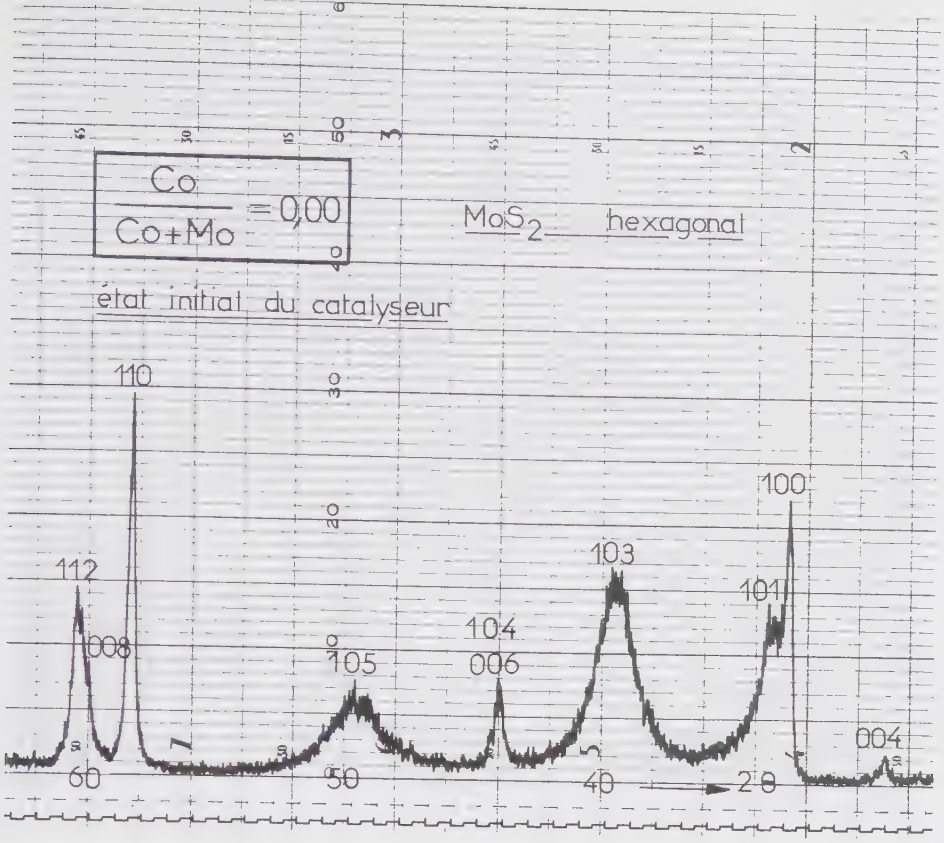
Surface spécifique des catalyseurs cristallisés

Figure 26



STRUCTURE DE MoS_2 (sections par le plan (110))

Figure 27


Co / Co+Mo = 0,00
MoS2 hexagonal
état initial du catalyseur
110
112
008
105
104
006
103
101
100
004
60
50
40
2 θ

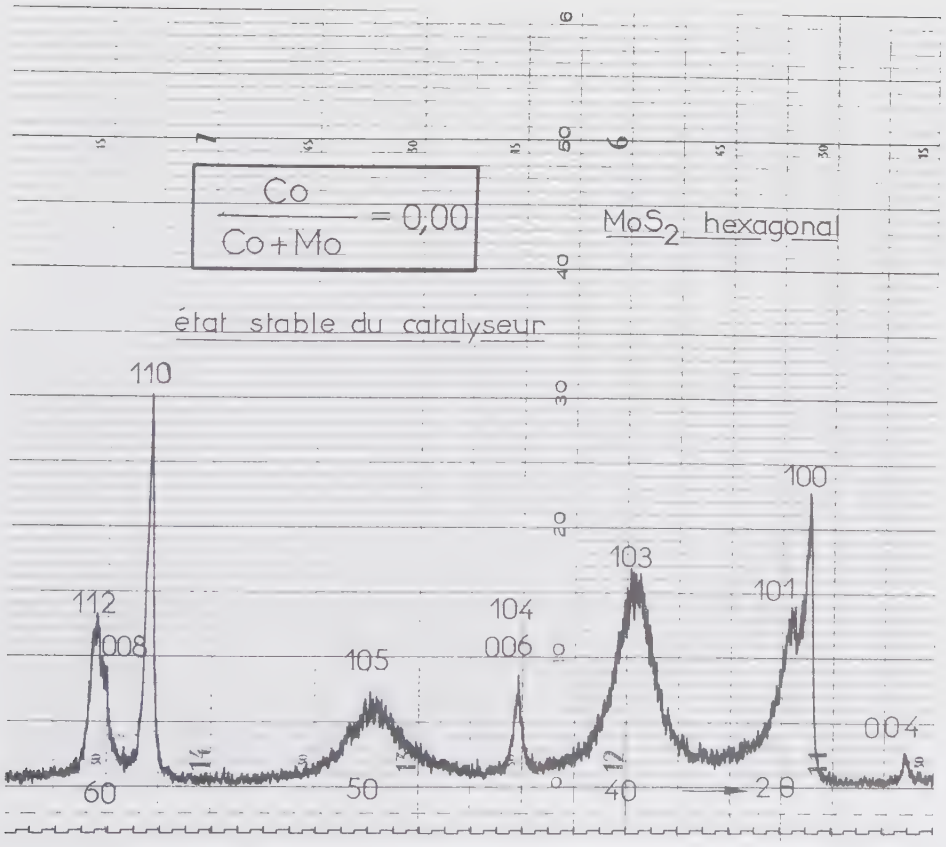
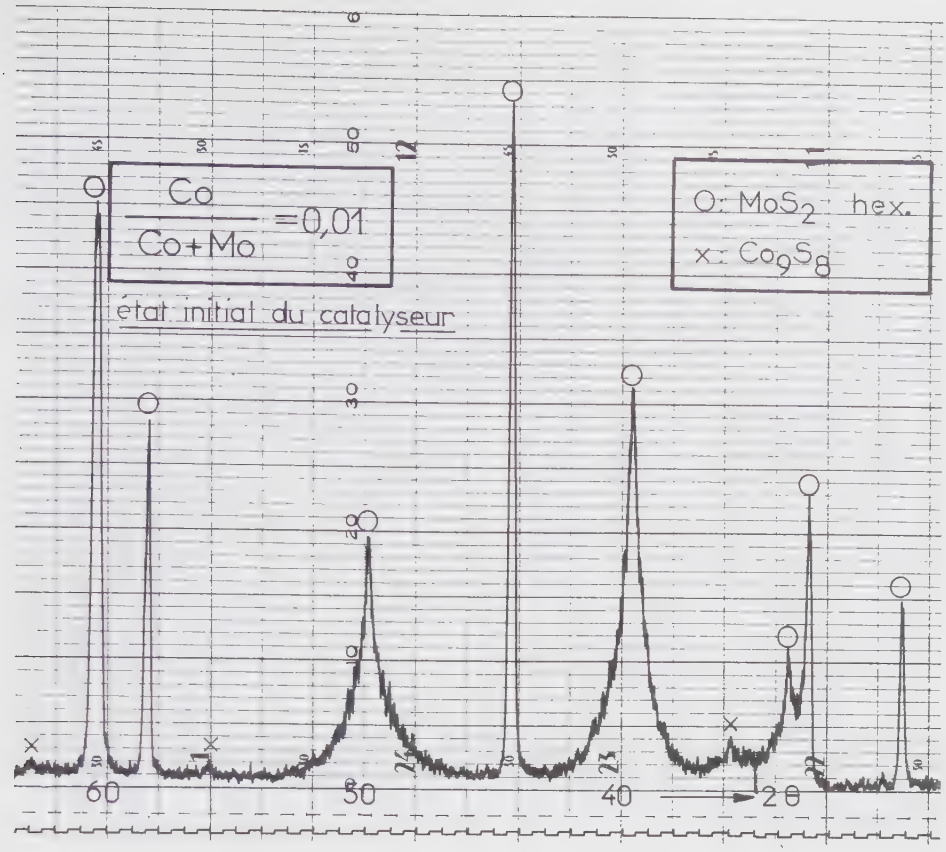

Co / Co+Mo = 0,00
MoS2 hexagonal
état stable du catalyseur
110
112
008
105
104
006
103
101
100
004
60
50
40
2 θ

Figure 28


Co / (Co+Mo) = 0,01
état initial du catalyseur
O: MoS2 hex.
x: Co9S8
60
50
40
2θ

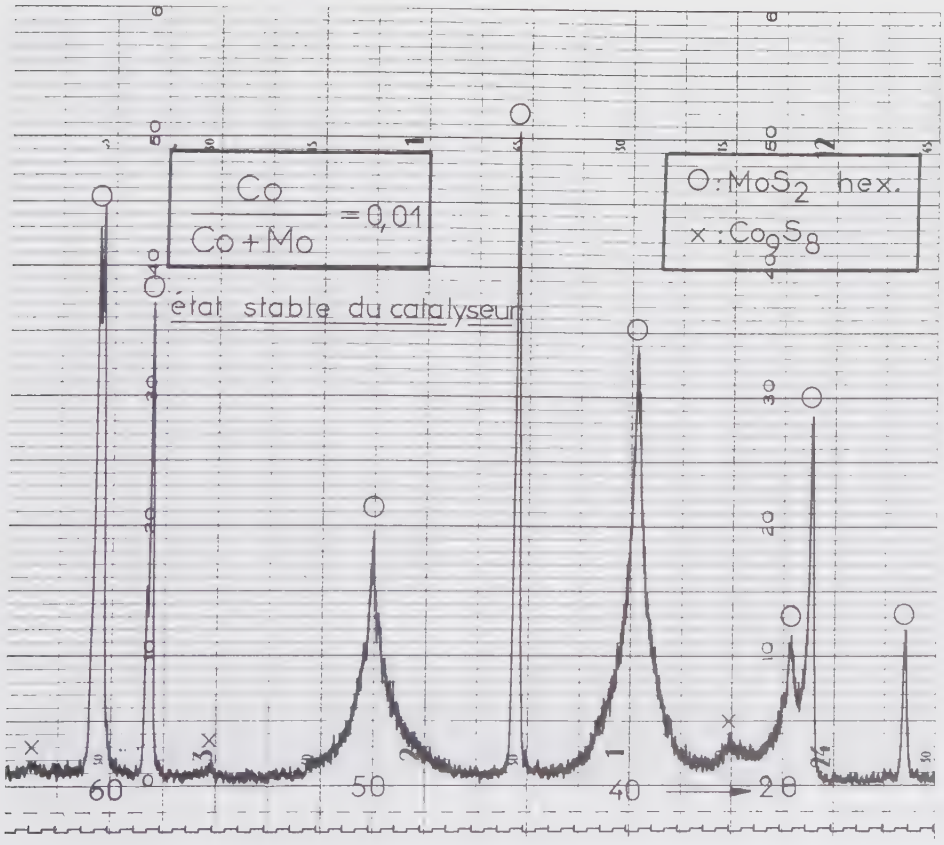
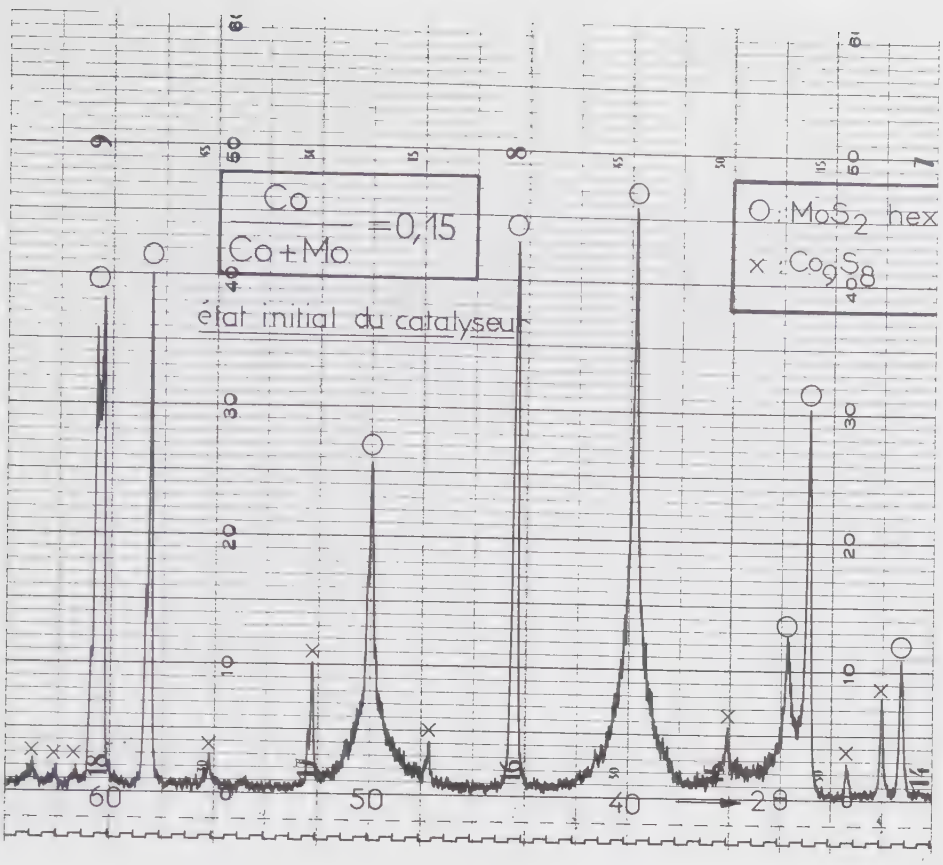

Co / (Co+Mo) = 0,01
état stable du catalyseur
O: MoS2 hex.
x: Co9S8
60
50
40
2θ

Figure 29


Co / Co+Mo = 0,15
état initial du catalyseur
O : MoS2 hex
× : Co9S8
60
50
40
2θ

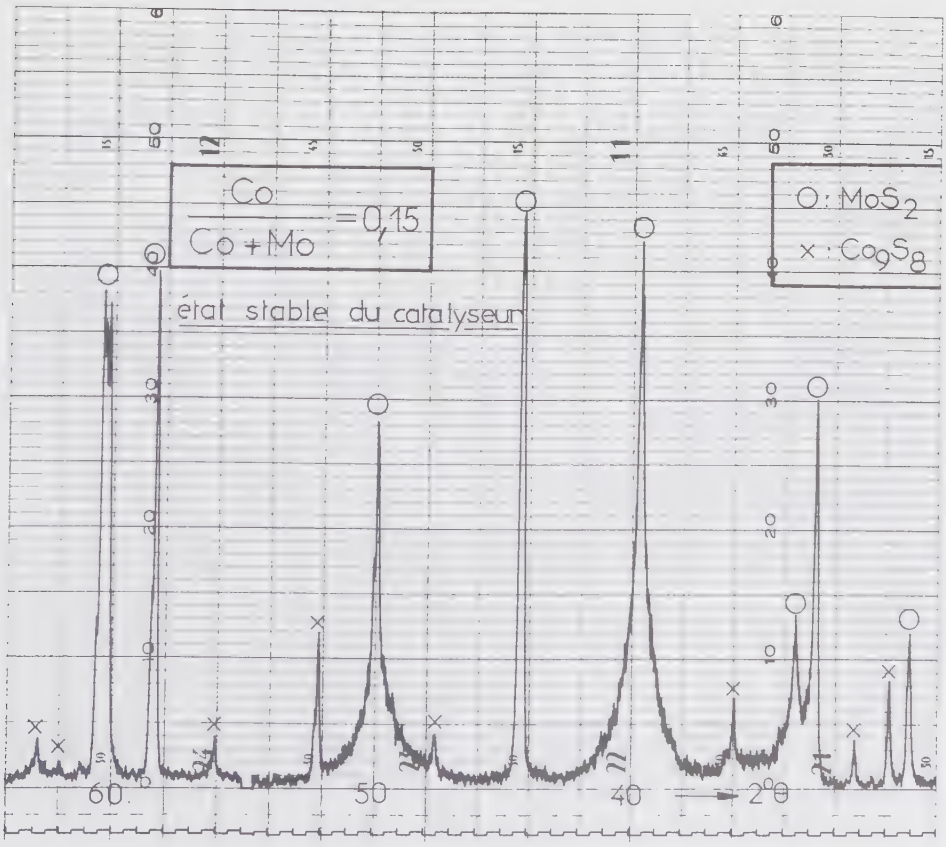

Co / Co+Mo = 0,15
état stable du catalyseur
O : MoS2
× : Co9S8
60
50
40
2θ

Figure 30

Tableau X

LES SULFURES DE COBALT

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Nature	Réseau	Paramètres	Références
Co_9S_8	Cubique	a = 9, 928 ± 0, 001 Å	(133, 134, 144)
$CoS_{1,035}$	Hexagonal	a = 3, 384 Å a = 5, 196 Å	(133)
$CoS_{1,097}$	Hexagonal	a = 10, 10 Å c = 15, 48 Å	(133)
Co_3S_4	Cubique	a = 9, 402 Å	(133)
Co_4S_3	non déter.	non déterminé	(133)
CoS_2	Cubique	a = 5, 523 ± 0, 001 Å	(133, 145)

a) Co/Co + Mo = 0, 00 - Figure 28

Les diffractogrammes réalisés sur le catalyseur dans son état initial et stable sont rigoureusement identiques. Les raies de diffraction sont celles correspondant à la phase hexagonale de MoS_2 précédemment décrite (137, 138, 139, 140). Cependant, la coexistence sur le même diagramme, de raies larges et de raies fines indique une certaine distorsion de la structure. Les raies relatives aux plans inclinés sur l'axe c sont très larges. L'élargissement maximum correspond au plan (105). Ce plan est très sensiblement parallèle à la direction définie par un atome de molybdène et deux des atomes de soufre immédiatement voisins. Les raies relatives aux plans en zone avec l'axe c sont celles qui présentent la plus grande finesse. Tel est le cas des raies (110) et (100).

b) Co/Co + Mo = 0, 01 et 0, 15 - Figures 29 et 30

Dans ce cas également, les diagrammes de diffraction réalisés sur les

deux états du catalyseur, sont identiques. La comparaison de ces diagrammes avec ceux de la figure 28 montre que la présence du sulfure de cobalt Co_9S_8 favorise la cristallisation du sulfure de molybdène. Les raies d'indice (101), (103) et (105) augmentent d'intensité tout en restant relativement larges. Les raies (004), (006) et (008) s'affinent considérablement.

Corrélativement à l'augmentation de la teneur en cobalt des échantillons, on observe une augmentation de l'intensité des raies de diffraction du sulfure Co_9S_8.

c) Co/Co + Mo = 0, 50 - Figure 31

L'état initial du catalyseur est caractérisé par la présence de deux sulfures de cobalt : Co_9S_8 et $CoS_{1,035}$. Ce dernier, caractérisé du point de vue cristallographique par Kuznetsov, Sokolova, Palkina et Popova (133), présente une structure hexagonale lacunaire du type NiAs.

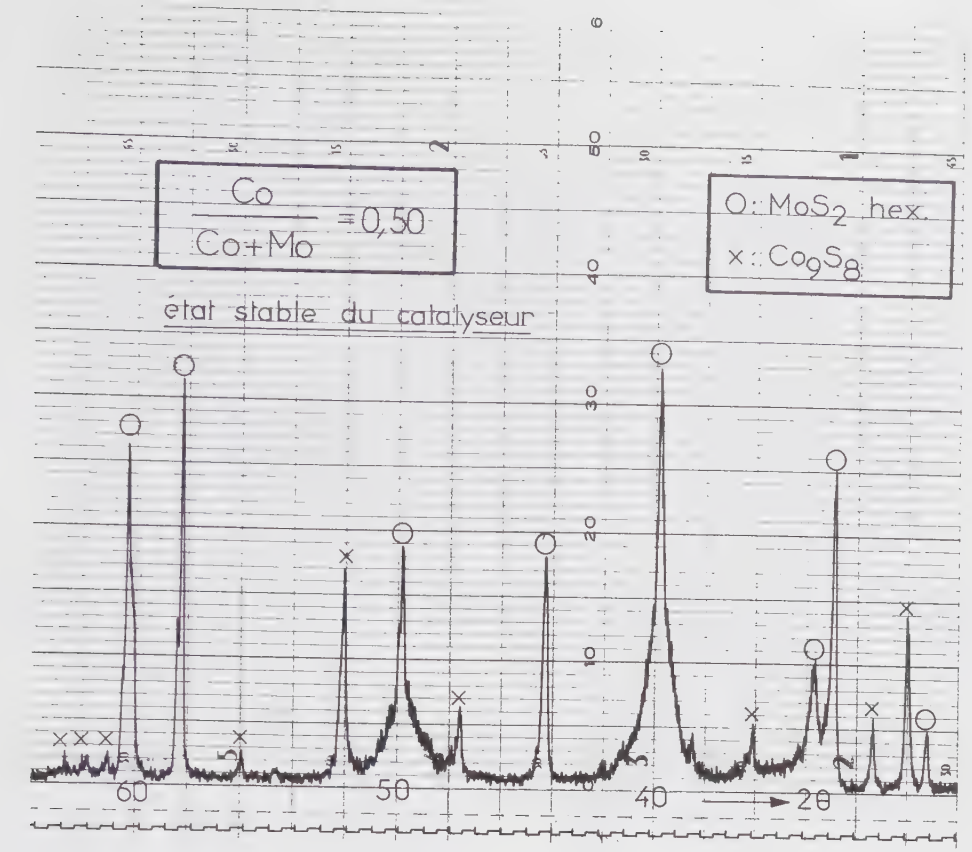
Dans l'état stable du catalyseur, ce sulfure n'apparaît plus sur le diffractogramme. Corrélativement les raies du sulfure Co_9S_8 augmentent d'intensité.

III. 3. 4. 3. Comparaison des diagrammes et discussion

En ce qui concerne l'identification des phases présentes dans les masses catalytiques, le fait notable est la présence du sulfure $CoS_{1,035}$, à côté du sulfure Co_9S_8, dans l'état initial des catalyseurs caractérisés par un rapport Co/Co + Mo supérieur à 0, 20. Dans ce cas également, le sulfure $CoS_{1,035}$ est réduit en Co_9S_8 pendant la période de mise en régime du catalyseur.

En ce qui concerne les caractéristiques cristallines des diverses phases reconnues, le point le plus intéressant concerne la phase hexagonale de MoS_2. Celle-ci présente, selon le rapport Co/Co + Mo des catalyseurs, d'importantes variations de l'intensité relative des raies de diffraction.

La forte augmentation de l'intensité des raies (001) de la phase hexagonale du sulfure de molybdène, provoquée par la présence de sulfure de cobalt au sein des catalyseurs, suggère que ce dernier induit un empilement plus régulier de groupes de feuillets de MoS_2 le long de l'axe c. Les variations de l'intensité relative des raies (001) n'ont toutefois pas pu être corrélées avec les variations du rapport Co/Co + Mo des catalyseurs,


Co / Co+Mo = 0,50
O : MoS2 hex.
x : Co9S8
état stable du catalyseur
60
50
40
2θ

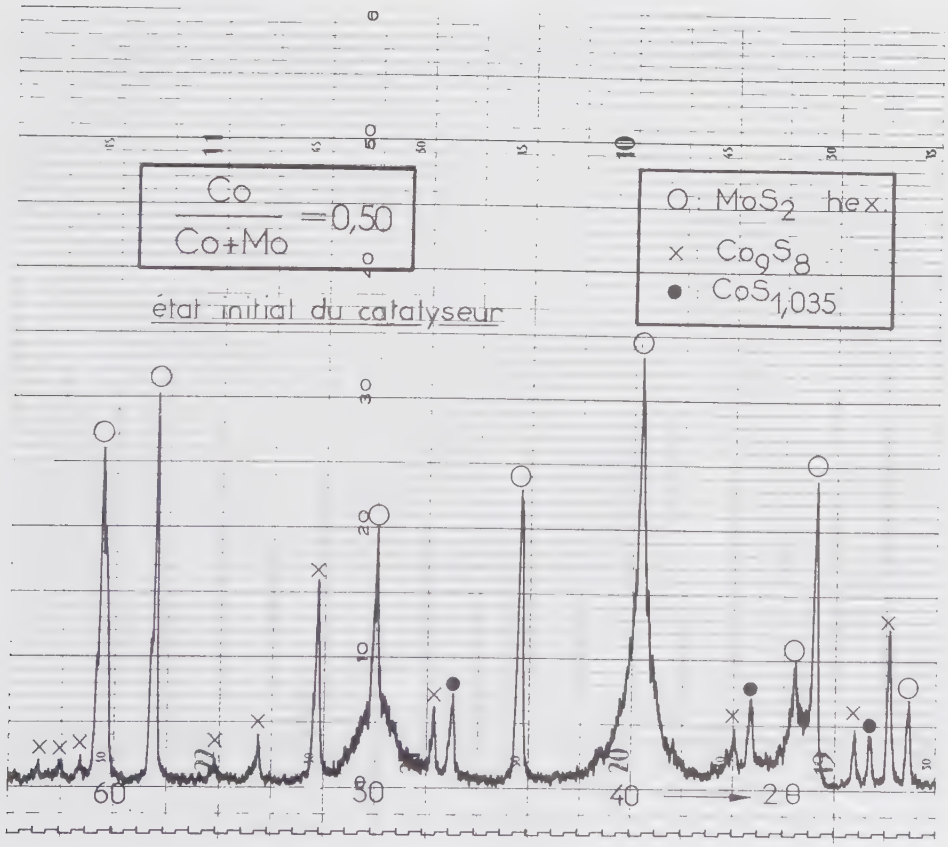

Co / Co+Mo = 0,50
O : MoS2 hex.
x : Co9S8
• : CoS1,035
état initial du catalyseur
60
50
40
2θ

Figure 31

Les orientations relatives des cristallites constituées par ces groupes de feuillets restent cependant quelque peu aléatoires comme l'indique la forme des raies de diffraction dues aux plans réticulaires inclinés sur l'axe c. Des défauts d'empilement dans une direction perpendiculaire à cet axe sont responsables de ce dernier phénomène.

III. 3. 4. 4. Variations des paramètres de la maille de MoS_2 en fonction du rapport Co/Co + Mo

Le calcul des paramètres de la maille hexagonale de MoS_2 est réalisé à partir de la mesure, sur le film Debye-Scherrer, de la valeur de l'angle de diffraction correspondant aux raies présentées dans le tableau XI. La méthode de calcul est décrite dans la partie expérimentale. La raie (002), trop intense et non encadrée par les raies de l'étalon interne, n'est pas utilisée dans le calcul.

Les raies de l'étalon interne (alumine alpha) qui ont été prises en considération sont mentionnées dans le tableau XII.

Une étude comparative préliminaire, effectuée sur les échantillons de rapport Co/Co + Mo = 0, 01 et 0, 30, a montré que les clichés de diffraction sont identiques en ce qui concerne la position des raies de la phase hexagonale de MoS_2, que les catalyseurs soient dans leur état initial ou dans leur état stable. Pour la suite, nous nous sommes donc contentés d'analyser les clichés réalisés sur les catalyseurs dans leur état initial. Deux clichés types sont reproduits sur la figure 32.

La figure 33 donne les variations des paramètres a et c de la maille hexagonale de MoS_2, en fonction du rapport Co/Co + Mo.

Le paramètre c s'avère être très sensible à la valeur du rapport Co/Co + Mo des échantillons, du moins lorsque ce dernier est inférieur à 0, 20. L'addition de très faibles quantités de sulfure de cobalt au sulfure de molybdène provoque une contraction de la maille de ce dernier.

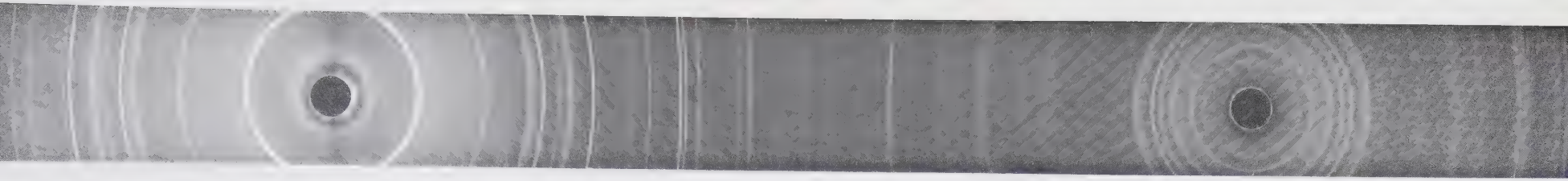
Il n'a pas été possible de calculer les paramètres du sulfure de molybdène lorsque celui-ci est le seul constituant de nos échantillons. Ce composé est en effet trop peu cristallisé pour fournir un cliché exploitable. Par suite de l'effet de très faibles quantités de sulfure de cobalt sur la cristallisation du sulfure de molybdène, il a cependant été possible d'exploiter le cliché d'un échantillon de rapport Co/Co + Mo = 0, 005. Remarquons que, si à partir des points correspondants aux rapports Co/Co + Mo = 0, 005 et 0, 01, on extrapole les courbes de variation des paramètres à Co/Co + Mo= 0, on obtient des valeurs de a et c compatibles avec les données de la littérature relatives au sulfure de molybdène pur (137, 138).

Tableau XI

DISTANCES INTERRETICULAIRES ET INDICES DE MILLER

MAILLE HEXAGONALE DE MoS_2

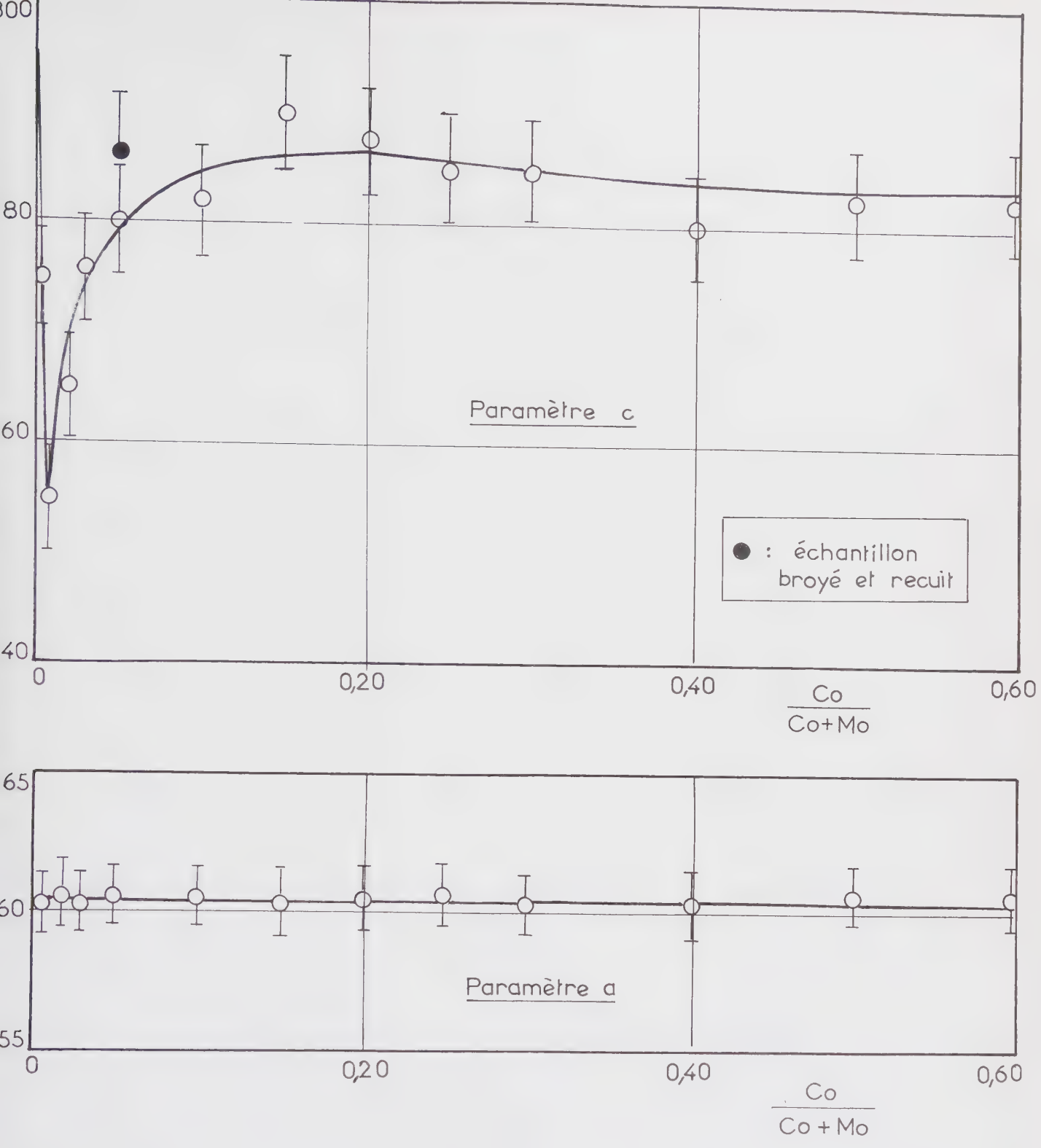
H K L	4 θ (λ(Co) = 1,7889 Å)	d
1 0 0	76,30°	2,74
1 0 1	78,25°	2,67
1 0 3	92,55°	2,28
0 0 6	103,50°	2,05
1 0 5	117,10°	1,829
1 1 0	137,90°	1,580
1 1 2	143,10°	1,530
1 1 6	182,50°	1,251
1 1 8	217,10°	1,102
1 0 11	239,25°	1,035
1 1 10	268,75°	0,970
3 0 0	314,60°	0,912



Co/Co + Mo = 0,01

Co/Co + Mo = 0,25

Fig. 32



Variations des paramètres de la maille hexagonale de MoS_2

Figure 33

Tableau XII

DISTANCES INTERRETICULAIRES ET INDICES DE MILLER

ALUMINE ALPHA

H K L	4 θ (λ (Co) = 1,7889 Å)	d
0 1 2	59,584°	3,479
1 0 4	82,113°	2,551
1 1 0	88,339°	2,379
1 1 3	101,612°	2,085
0 2 4	123,757°	1,740
1 1 6	135,833°	1,601
1 2 4	158,255°	1,404
0 3 0	162,533°	1,374
1 0 10	184,855°	1,239
1 3 4	224,273°	1,078
2 2 6	236,354°	1,0425
1 2 10	254,859°	0,9976
3 1 8	292,598°	0,9345
2 2 9	308,012°	0,9178
3 2 4	320,864°	0,9076

Tableau XIII

PARAMETRES a ET c DE LA MAILLE HEXAGONALE DE MoS_2

Co/Co + Mo	a	c
0, 00	3, 1602(*) 3, 16 (**)	12, 294(*) 12, 29 (**)
0, 005	3, 1601	12, 275
0, 01	3, 1605	12, 255
0, 02	3, 1606	12, 265
0, 03	3, 1601	12, 276
0, 05	3, 1605	12, 280
0, 05($^{**}_{*}$)	3, 1605	12, 286
0, 10	3, 1605	12, 282
0, 15	3, 1602	12, 290
0, 20	3, 1603	12, 288
0, 25	3, 1606	12, 285
0, 30	3, 1602	12, 285
0, 40	3, 1602	12, 280
0, 50	3, 1608	12, 283
0, 60	3, 1604	12, 284

(*) valeur tirée de la référence 138

(**) valeur tirée de la référence 143

($^{**}_{*}$) après broyage et recuit supplémentaire de l'échantillon à 1 000° C pendant 4 heures.

La contraction de la maille se manifeste jusqu'à un rapport Co/Co + Mo voisin de 0, 01. On observe ensuite un accroissement de la valeur du paramètre c avec le rapport Co/Co + Mo jusqu'à une valeur Co/Co + Mo comprise entre 0, 15 et 0, 20. Pour des rapports plus élevés, le paramètre c reste sensiblement stationnaire.

Le paramètre a ne paraît pas affecté par la valeur du rapport Co/Co + Mo.

Le tableau XIII groupe tous les résultats numériques relatifs aux paramètres a et c de la phase hexagonale du sulfure de molybdène.

III. 3. 4. 5. Discussion des résultats

La similitude de forme entre la courbe de variation du paramètre c de MoS_2 et celle de l'activité catalytique en fonction du rapport Co/Co + Mo, suggère une corrélation directe entre l'activité catalytique des masses mixtes composées des sulfures MoS_2 et Co_9S_8 et la structure de MoS_2. Nous allons tenter de formuler des hypothèses pour expliquer une telle relation.

Le diagramme de diffraction des rayons X du sulfure de molybdène pur (Figure 28) montre que celui-ci présente une structure cristalline très désordonnée. Par ailleurs, Mering et Levialdi (141), en étudiant la décomposition thermique du tétrathiomolybdate d'ammonium, signalent que le sulfure de molybdène qu'ils obtiennent de la sorte est très fortement lacunaire en métal. Cette constatation permet de formuler une interprétation des effets observés.

a) Etape de contraction de la maille pour Co/Co + Mo compris entre 0 et 0, 01

La structure désordonnée et lacunaire en métal du sulfure de molybdène présenterait la possibilité d'accueillir un certain nombre d'atomes de cobalt à la place des atomes de molybdène manquants. Il en résulterait une augmentation de la charge électrique de la couche métallique, donc une contraction du feuillet S - Mo - S. Corrélativement, le paramètre c diminuerait.

Il convient de remarquer que les longueurs des liaisons Mo-S dans le feuillet de MoS_2 et Co-S dans Co_9S_8 sont très voisines. La première

est de 2,42 Å (138) et la seconde de 2,39 Å. Ceci explique pourquoi le paramètre a ne serait pas affecté par cette insertion. Notons que l'on a signalé dans la littérature la formation de solutions solides par insertion de cobalt entre les feuillets de MoS_2. Un tel effet ne doit pas être envisagé dans notre cas, vu qu'il provoque toujours une dégénérescence monoclinique de la structure hexagonale de MoS_2 (123).

L'insertion d'atomes de cobalt dans la couche d'atomes métalliques de MoS_2 aurait pour effet supplémentaire :

- de diminuer le désordre dans l'empilement le long de l'axe c
- d'augmenter l'intensité des raies (001), en particulier de la raie (006) formée sans contribution des atomes de soufre.

b) Etape de retour à la normale du paramètre c

Lorsque le rapport Co/Co + Mo passe de la valeur 0,01 à la valeur 0,15-0,20, on peut envisager, pour tenter d'interpréter l'augmentation du paramètre c, une démixtion de la solution solide précédente. Le cobalt repasserait alors dans la phase Co_9S_8 et ceci en gros proportionnellement au nombre de jonctions entre les cristallites de MoS_2 et celles de Co_9S_8. L'augmentation du paramètre c consécutive au broyage et au recuit d'un échantillon (Tableau XIII), vient appuyer cette interprétation.

La démixtion serait pratiquement totale et l'on retrouverait sensiblement la structure des feuillets caractéristique de MoS_2 pur, pour un rapport Co/Co + Mo voisin de 0,20.

La similitude des activités catalytiques intrinsèques (Tableau XIV) entre l'état initial de MoS_2 pur et l'état initial ou stable du catalyseur le plus actif, suggère que ces trois états sont sensiblement identiques.

Tableau XIV

ACTIVITES INTRINSEQUES A L'ETAT INITIAL
ET A L'ETAT STABLE DES CATALYSEURS DE RAPPORT
Co/Co + Mo = 0,00 et 0,30

Co/Co + Mo	0,00	0,30
Activité brute initiale	83,4	34,7
Activité brute stable	31,3	36,8
Poids du lit catalytique (g)	15,74	15,10
Surface du catalyseur (m^2/g)	3,4	1,4
Activité/m^2 initiale	1,56	1,64
Activité/m^2 stable	0,59	1,74

IV - DISCUSSION DES RESULTATS

IV. 1. COMPORTEMENT CATALYTIQUE ET PROPRIETES DES CATALYSEURS AMORPHES

L'étude de l'activité catalytique des masses amorphes fait ressortir un parallélisme étroit entre les trois fonctions catalytiques mesurées : hydrodésulfuration, hydrogénation et hydroisomérisation. Ces trois fonctions présentent un maximum pour une même composition du catalyseur, correspondant à un rapport Co/Co + Mo voisin de 0, 20.

La résonance paramagnétique électronique nous a conduit à une corrélation directe entre l'activité catalytique et la concentration en une espèce paramagnétique du cobalt.

IV. 2. COMPORTEMENT CATALYTIQUE ET PROPRIETES DES CATALYSEURS CRISTALLISES

L'activité catalytique des masses cristallisées est inférieure à celle des catalyseurs amorphes dont ils sont issus..

Les variations de la fonction hydrogénante en fonction du rapport Co/Co + Mo, font apparaître un maximum d'activité catalytique pour un rapport Co/Co + Mo voisin de 0, 30 au lieu de 0, 20 dans le cas des catalyseurs amorphes.

La similitude des variations du paramètre c de la maille hexagonale de MoS_2 et de l'activité catalytique des composés en fonction du rapport Co/Co + Mo, permet de suggérer une relation entre cette activité et un état lacunaire particulier des feuillets de MoS_2. Cet état, tel qu'on le trouve dans la forme initiale du catalyseur uniquement constitué de MoS_2, n'est pas stable pendant l'opération catalytique. La valeur du rapport Co/Co + Mo a une grande influence sur cette stabilité. La présence d'une quantité de Co_9S_8 telle que Co/Co + Mo soit voisin de 0, 20 permettrait à MoS_2 de retrouver sa forme initiale catalytiquement très active et de stabiliser celle-ci. Cette stabilisation d'un état particulier de la phase MoS_2 par la phase Co_9S_8, permet d'envisager une interaction des deux sulfures présents au sein du catalyseur, dont les variations de densité structurale seraient l'indice.

Lorsque le rapport Co/Co + Mo des catalyseur est supérieur à 0, 20, il apparaît, en plus du sulfure Co_9S_8, le sulfure $CoS_{1,035}$, plus riche en soufre. Ce dernier est instable dans les conditions de l'acte catalytique (pH_2/pH_2S trop élevé) et se réduit en Co_9S_8. Cette réduction s'accompagne non seulement d'une perte de soufre, mais également d'une modification de structure cristalline : Co_9S_8 étant cubique et $CoS_{1,035}$ hexagonal. Cette transformation de structure cristalline a un effet textural très marqué. La différence de surface spécifique entre l'état initial et stable du catalyseur augmente avec la valeur du rapport Co/Co + Mo. Cet effet textural positif doit être mis en relation avec l'augmentation de l'activité catalytique qui accompagne la mise en régime des catalyseurs de rapport Co/Co + Mo supérieur à 0, 20.

IV. 3. PROSPECTIVES

L'essai d'interprétation que nous venons de présenter repose sur un effet du sulfure de cobalt Co_9S_8 sur le sulfure de molybdène MoS_2.

Après les études structurales que nous avons réalisées, il semble très peu probable que cet effet se manifeste par la formation d'une phase nouvelle.

Nous nous trouvons donc en présence de deux phases solides, qui, lorsqu'elles sont portées dans une atmosphère sulfuro-réductrice commune, présentent, par rapport au réactif gazeux, un comportement traduisant une forte interaction d'une phase sur l'autre. L'interaction la plus forte a lieu dans le cas où le solide catalytique présente la stabilité maximale face à l'atmosphère qui l'entoure. Il semble en outre, que cette stabilité maximale se manifeste dans les composés qui présentent l'activité catalytique optimale. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes proposé de suivre l'évolution du solide depuis son point de départ, constitué du système des oxydes de molybdène et de cobalt, jusqu'à sa forme catalytique constituée des sulfures. Ce sera l'objet de l'étude de la génèse du catalyseur.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DE LA GENESE DU CATALYSEUR

I. GENERALITES ET DETAILS EXPERIMENTAUX

I. 1. VUE D'ENSEMBLE

Dans un système solide biphasique, l'étude de l'influence de l'une des phases sur la réactivité de l'autre a fait l'objet de nombreux travaux.

Ainsi, dans notre laboratoire, les effets de la présence d'un corps étranger sur la réactivité de l'oxyde de nickel envers l'hydrogène, ont pu être mis en évidence par des études cinétiques (146).

De manière analogue, dans le cas de la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène, Masson et Nechtschein (132) ont observé un effet positif du nickel, du cobalt et du platine sur le degré de réduction de MoO_3.

Il semblait donc intéressant de rechercher l'effet que chacun des constituants du catalyseur pouvait avoir sur l'évolution de l'autre. Cet effet devrait se manifester :

1) Dans l'étape d'activation du catalyseur, caractérisée par la transformation des oxydes en sulfures

2) Dans l'étape de mise en régime du catalyseur avec l'atmosphère de la réaction catalytique, dans la mesure où celle-ci, comme c'est presque toujours le cas, est différente de celle dans laquelle le catalyseur a été activé.

Nous ne reviendrons pas sur les effets observés pendant cette mise en régime : ceux-ci ont été exposés dans le chapitre précédent.

En ce qui concerne l'étape d'activation du catalyseur, nous allons étudier le comportement du système MoO_3-$CoMoO_4$ d'une part sous atmosphère d'hydrogène et, d'autre part, sous atmosphère sulfurante (mélange de sulfure d'hydrogène et d'hydrogène).

I. 2. DETAILS EXPERIMENTAUX

I. 2. 1. Préparation des échantillons

L'anhydride molybdique utilisé est obtenu par grillage à l'air à 600° C du paramolybdate d'ammonium Merck. Le nitrate de cobalt (Prolabo) utilisé est un produit pur, pour analyses.

Les échantillons de rapport Co/Mo compris entre 0 et 1 sont préparés de la façon suivante : on ajoute au nitrate de cobalt fondu dans son eau de cristallisation ou dissous dans très peu d'eau, la quantité voulue d'anhydride molybdique. L'ensemble est malaxé jusqu'à former une pâte. Celle-ci est séchée pendant 20 heures à 110° C. Le produit obtenu est broyé au microbroyeur "Pulvérisette", puis porté à 600° C sous air pendant quatre heures.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que lorsque les échantillons renferment du cobalt, celui-ci est toujours sous la forme de molybdate de cobalt $CoMoO_4$.

Les rapports Co/Mo des échantillons ont été vérifiés par fluorescence X.

I. 2. 2. Mesure de la vitesse de réaction

Les mesures cinétiques sont effectuées à la thermobalance Mettler.

La quantité d'échantillon utilisé est de 30 mg. Ce dernier se présente sous forme de grains de diamètre moyen 1 micron. Le porte échantillon est en quartz ; il a la forme d'un disque plat de 2 cm de diamètre. Les débits gazeux sont de 10 l/heure. Le mélange $H_2 + H_2S$ est constitué de 10 volumes d'hydrogène pour un volume de sulfure d'hydrogène.

II. INFLUENCE DU RAPPORT Co/Mo SUR LA CINETIQUE DE REDUCTION PAR L'HYDROGENE DU SYSTEME MoO_3-$CoMoO_4$

II. 1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié la réduction isotherme à 430° C par l'hydrogène du système MoO_3-$CoMoO_4$. Les résultats sont représentés sur la figure 34. Les ordonnées donnent le rapport α du nombre de moles d'oxygène disparues au temps t au nombre total de moles d'oxygène à disparaître, en prenant comme base les équations stoechiométriques suivantes :

$$(1)\quad MoO_3 \xrightarrow{H_2} MoO_2 + H_2O$$

$$(2)\quad CoMoO_4 \xrightarrow{H_2} Co + MoO_2 + 2\,H_2O$$

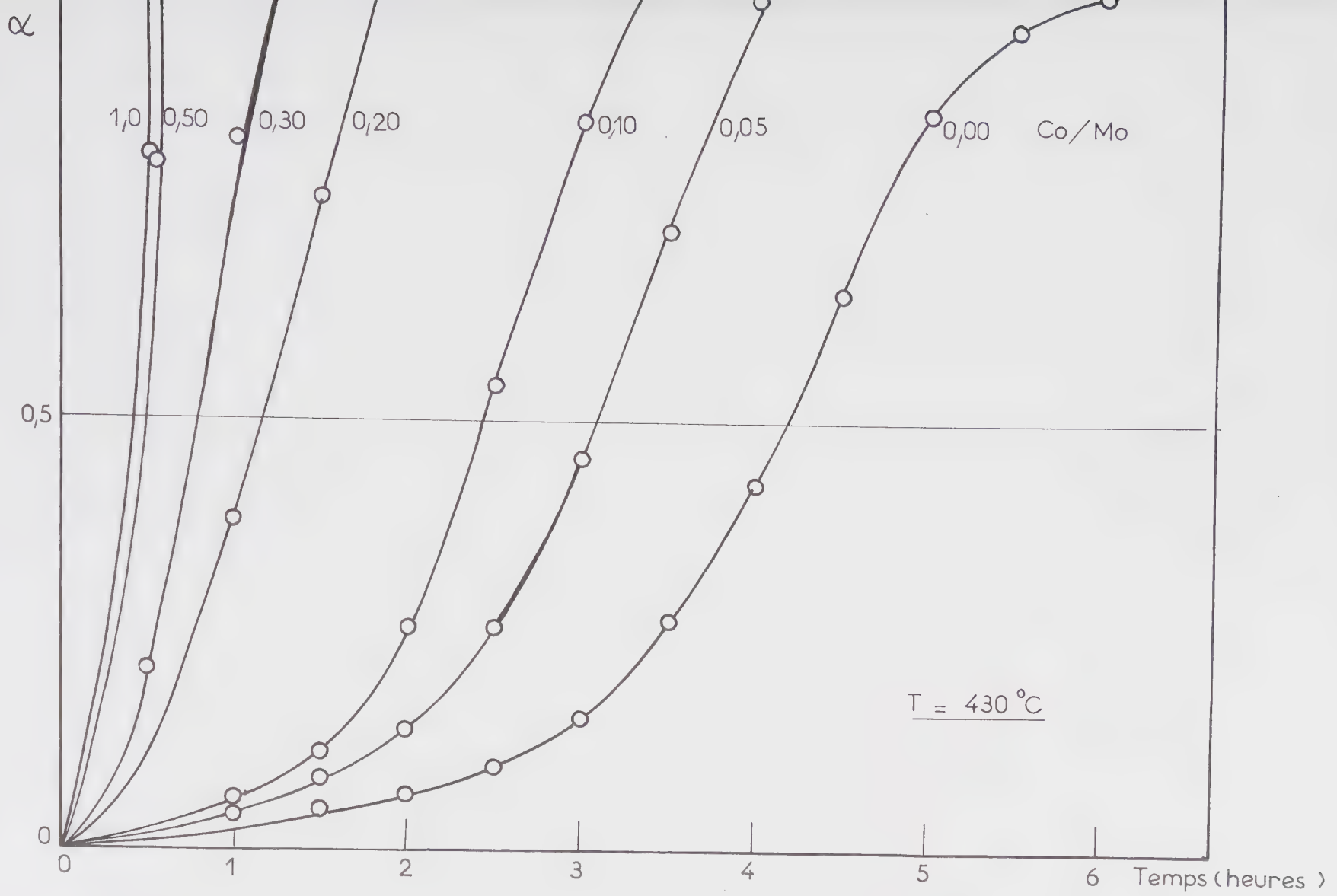
Lorsque l'anhydride molybdique pur est mis en œuvre, il ne se réduit que jusqu'au stade du dioxyde MoO_2. La vitesse de réduction de MoO_2 en Mo métallique est très faible.

Dès que les échantillons renferment du molybdate de cobalt, on constate que la réduction de MoO_3 en MoO_2 s'accélère. Les courbes d'avancement de la réaction suggèrent qu'elle se poursuit même au delà du dioxyde MoO_2. Une analyse par diffraction des rayons X montre effectivement que, en présence de cobalt, la réduction de l'anhydride molybdique se poursuit jusqu'au métal.

II. 2. DISCUSSION

On sait (147) que la réduction du molybdate de cobalt débute par la formation de cobalt métallique. On peut admettre, compte tenu des réactivités relatives de $CoMoO_4$ et de MoO_3, que c'est la réduction de $CoMoO_4$ qui se produit dès les premiers instants de la réduction des échantillons à Co/Mo variable. Il apparaît donc, dans ces échantillons, des particules de cobalt métallique avant que ne débute la réduction de l'anhydride molybdique.

On peut ainsi interpréter l'ensemble des résultats en attribuant au cobalt métallique un effet catalytique dans l'activation du gaz réducteur.



Réduction par l'hydrogène du système $MoO_3 - CoMoO_4$

Figure 34

Dans le cas de l'hydrogène, il est connu que les atomes de ce gaz présentent une réactivité supérieure à celle des molécules dans la réduction des oxydes. L'hydrogène moléculaire donnerait donc lieu à une adsorption dissociative sur les atomes de cobalt métallique. Les atomes d'hydrogène ainsi créés migreraient ensuite vers les particules de MoO_3 pour les réduire. Un effet analogue a été mis en évidence par Roman (148) dans le cas de l'amorçage de la réduction de l'oxyde de nickel par des catalyseurs d'hydrogénation.

III. INFLUENCE DU RAPPORT Co/Mo SUR LA CINETIQUE DE REDUCTION-SULFURATION PAR LE MELANGE HYDROGENE-SULFURE D'HYDROGENE DU SYSTEME MoO_3-$CoMoO_4$

III. 1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les thermogrammes ont été réalisés en température programmée de 25° C à 800° C. La vitesse d'échauffement est de 4° C/minute. L'aspect des thermogrammes est représenté sur la figure 35.

Entre 25° C et 300° C, il se produit une légère augmentation de poids de l'échantillon. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de la sulfuration de MoO_3 par un mélange $H_2 + H_2S$ (126). On l'attribue à une adsorption du sulfure d'hydrogène sur le solide, pouvant donner lieu éventuellement à une sulfuration superficielle de l'échantillon. Dans notre cas, on peut remarquer que cette adsorption augmente avec le rapport Co/Mo.

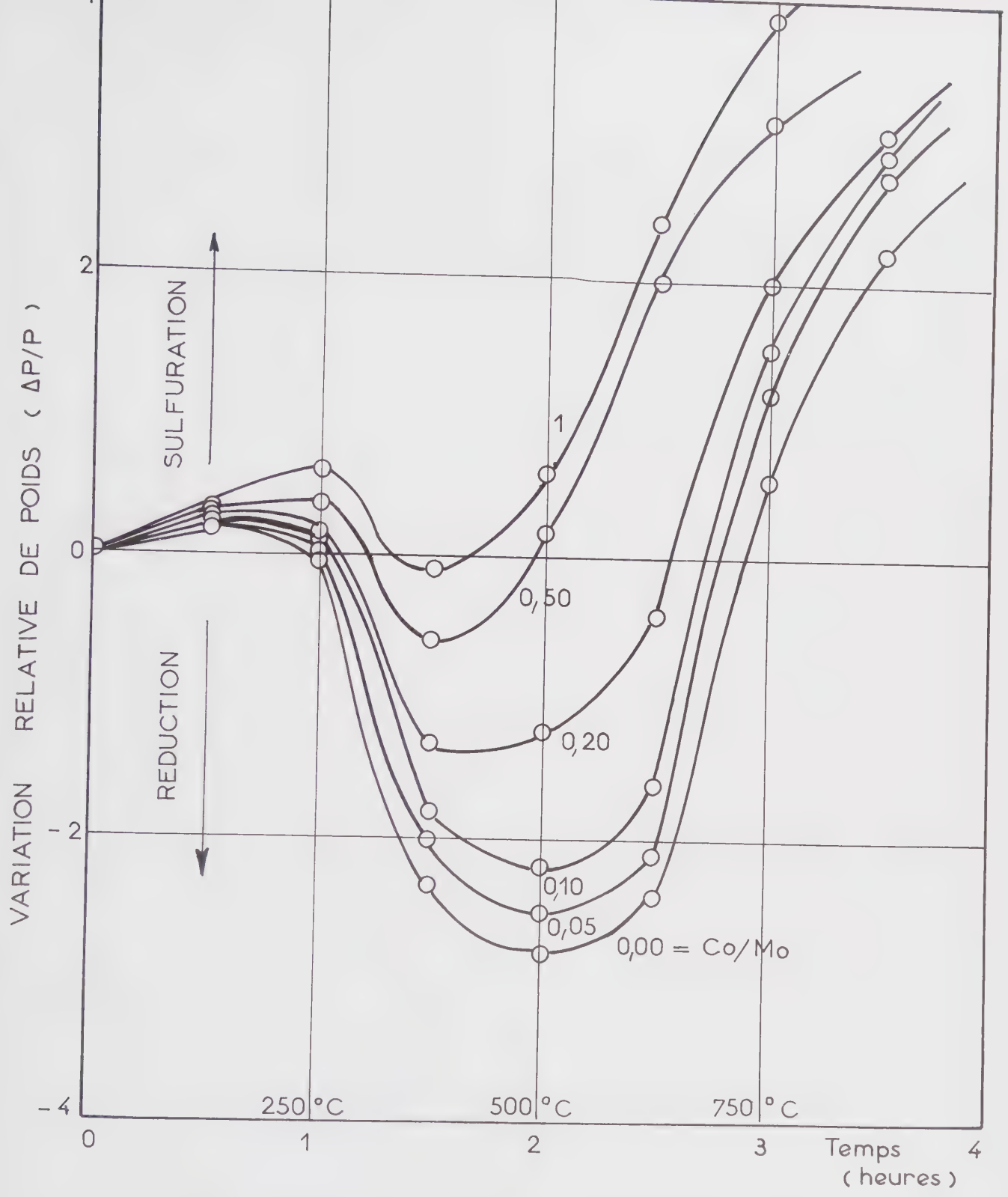
Vers 320° C, débute la réduction de MoO_3 en MoO_2. Cette température est indépendante du rapport Co/Mo. La réduction est totale dans le cas de l'anhydride molybdique pur. La sulfuration, caractérisée par une augmentation de poids, suit immédiatement la réduction.

Pour les échantillons contenant du cobalt, la sulfuration débute avant que la réduction ne soit terminée. La sulfuration se manifeste à des températures variables avec le rapport Co/Mo : dans le cas de MoO_3 pur, la sulfuration ne débute qu'à 520° C alors que dans le cas du molybdate de cobalt, celle-ci devient plus rapide que la réduction dès 380° C.

III. 2. DISCUSSION

Cette étude de l'action du mélange $H_2 + H_2S$ sur le système MoO_3-$CoMoO_4$ permet de relever deux faits essentiels.

La présence de sulfure d'hydrogène dans l'hydrogène abaisse la température de réduction de MoO_3 en MoO_2 et en accélère la vitesse. Dans le cas de MoO_3 pur, la réduction sous H_2 pur demande environ six heures à 430° C, alors qu'elle est totalement réalisée en moins d'une heure dès 320° C lorsque l'hydrogène contient 10 % de sulfure d'hydrogène.



Action du mélange $H_2 - H_2S$ sur le système $MoO_3 - CoMoO_4$

Figure 35

Il y a compétition entre la réaction de sulfuration et la réaction de réduction. Il apparaît que la première de ces deux réactions est d'autant plus favorisée, par rapport à la seconde, que le rapport Co/Mo est plus élevé. Entre Co/Mo = 0 et Co/Mo = 1, la réaction de sulfuration l'emporte sur la réaction de réduction à des températures "d'inversion" qui sont respectivement de 520° C et de 380° C.

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre travail était une meilleure connaissance des catalyseurs d'hydrotraitement.

Nos masses catalytiques, non supportées, préparées suivant une méthode originale, semblent présenter dans leur comportement catalytique, des analogies suffisantes avec les catalyseurs industriels pour que les résultats obtenus soient représentatifs.

En particulier, ces catalyseurs ont une activité globale comparable à celle des catalyseurs industriels. Ils présentent par ailleurs, comme ces derniers, un maximum d'activité catalytique pour un rapport Co/Co + Mo voisin de 0, 20. Ce maximum se manifeste pour les trois fonctions catalytiques étudiées : l'hydrodésulfuration, l'hydrogénation et l'hydroisomérisation.

La résonance paramagnétique électronique indique la présence d'une espèce paramagnétique du cobalt dont la concentration, au sein du catalyseur, passe par un maximum pour un rapport Co/Co + Mo voisin de 0, 20.

La nécessité de réaliser une investigation plus poussée des masses catalytiques nous a conduit à leur faire subir un traitement thermique sous atmosphère inerte dans le but d'accroître leur cristallinité.

Ces composés cristallisés présentent un comportement catalytique original. L'étude de l'influence du rapport Co/Co + Mo sur l'activité catalytique nous a montré que des quantités de sulfure de cobalt inférieures à 1 % atomique provoquaient une chute de l'activité catalytique. Lorsque le rapport Co/Co + Mo augmente au delà de cette valeur, l'activité augmente à nouveau et passe par un maximum pour Co/Co + Mo = 0, 30.

Le rapport Co/Co + Mo influe également sur le mode de mise en régime des catalyseurs. Celui-ci se traduit par une baisse d'activité et une augmentation de la teneur en soufre pour des rapports Co/Co + Mo inférieurs à 0, 20 et par des effets inverses pour des rapports supérieurs à la valeur précédente.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X indiquent une corrélation nette entre l'activité catalytique et le paramètre c de la maille de la phase hexagonale du sulfure de molybdène contenu dans le catalyseur. Une hypothèse serait que l'espèce catalytiquement active corresponde à la phase hexagonale du sulfure de molybdène dans un état de désordre maximal. Cet état serait instable dans les conditions de l'opération catalytique en l'absence du sulfure de cobalt Co_9S_8. Une teneur en cobalt telle que Co/Co + Mo soit situé entre 0, 20 et 0, 30 stabiliserait cet état désordonné catalytique.

Les résultats mettent par ailleurs en évidence un effet inattendu de l'adjonction de faibles quantités de sulfure de cobalt au sulfure de molybdène. En quantités inférieures à 1 %, il induit une meilleure cristallisation du MoS_2 non stoechiométrique, ce qui s'accompagne d'une baisse considérable de l'activité catalytique. L'adjonction de quantités de sulfure de cobalt supérieures à 1 % entraîne ensuite une augmentation de l'activité catalytique jusqu'au maximum mentionné ci-dessus.

Pour des rapports Co/Co + Mo supérieurs à 0, 20, la fraction de sulfure de cobalt qui ne joue pas le rôle de stabilisateur de l'état désordonné de MoS_2, se présente sous la forme du sulfure thermodynamiquement en équilibre avec l'atmosphère dans laquelle il a pris naissance. Dans notre cas, ceci s'est manifesté par l'apparition du sulfure $CoS_{1,035}$ plus riche en soufre que Co_9S_8. Ce sulfure est réduit en Co_9S_8 pendant la mise en équilibre du solide avec l'atmosphère de la réaction catalytique.

L'ensemble de ces résultats suggère une interaction entre les deux constituants MoS_2 et Co_9S_8 du catalyseur.

L'esquisse de l'étude de la génèse des sulfures à partir des oxydes nous porte à croire que l'interaction que nous venons d'évoquer se manifeste par une action catalytique de l'une des phases sur la réactivité et le comportement de l'autre face au réactif gazeux. Cette action catalytique se manifeste dans les étapes de préparation et d'activation du catalyseur d'hydrotraitement constitué du sulfure de molybdène MoS_2 et du sulfure de cobalt Co_9S_8.

ANNEXE

DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE D'UN CATALYSEUR MACROPOREUX A PARTIR DE SA COURBE DE REPARTITION POREUSE

I. METHODE BASEE SUR UNE FORME DE PORE CYLINDRIQUE

I. 1. Calcul théorique

Soient dN le nombre de pores de rayon r et de longueur moyenne 1 :

- contribution au volume poreux : $dV = \pi r^2 \, 1 \, dN$
- contribution à la surface : $dS = 2 \pi r \, 1 \, dN$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{2}{r} \quad \text{d'où} \quad S(r) = 2 \int_{r\,max.}^{r\,min.} dV/r$$

en intégrant par partie,

$$S(r) = 2 \left(V/r\right)_{r\,max}^{r\,min} + 2 \int_{r\,max}^{r\,min} V.\,dr/r^2$$

I. 2. Méthode de résolution

On effectue l'intégration pour r max. = 60 000 Å et r min. = 75 Å. Ces deux valeurs correspondent à l'intervalle d'utilisation du porosimètre à mercure.

La fonction V(r) = f(r) est déterminée expérimentalement par 18 points de mesure correspondant aux couples pression-rayon indiqués dans le tableau suivant.

Le terme $\int_{r\,max}^{r\,min} V(r)/r^2$ est calculé de la façon suivante :

$$\int_{60\,000}^{75} V(r)/r^2 = \int_{60\,000}^{43\,000} V(r)/r^2 + \int_{43\,000}^{33\,300} V(r)/r^2 \ldots + \int_{100}^{75} V(r)/r^2$$

Chaque terme du membre de droite est calculé en supposant la fonction V(r) = f(r) linéaire entre les deux bornes de l'intégrale.

Les calculs numériques ont été réalisés sur ordinateur CDC 6 200 à l'aide du programme reproduit ci-après.

```
      PROGRAM H03(INPUT,OUTPUT,TAPE 5=INPUT,TAPE 6= OUTPUT)
      DIMENSION V(50),R(50),AR(50),TERM(50)
C LECTURE DU NOMBRE DE JOBS - COLONNE 1-2
      READ(5,105)K
  105 FORMAT(I2)
C ..... SI LE NOMBRE DE JOBS EST SUPERIEUR A L UNITE.............
C - IL SUFFIT DE FOURNIR LES RAYONS DE PORES SUR LES DONNEES DU PREMIER
C   JOB
C - DE REPETER LES RAYONS DE PORE UNIQUEMENT DANS LES DONNEES DES JOBS
C   POUR LESQUELS LE NOMBRE DE POINTS DE MESURE EST INFERIEUR A 18
      DO 3 J=1,K
C LECTURE DE N,NOMBRE DE POINTS UTILISES DANS LE CALCUL (COL 1-2)
C LECTURE DE REF,REFERENCE DU CATALYSEUR (COL 3-68)
      READ(5,100)N,R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7,R8,R9,R10,R11
  100 FORMAT(I2,11A6)
C LECTURE DES COUPLES VOLUME POREUX (EN CC/100G)-COLONNE 9-16 - ET RAYON
C DES PORES EN ANGSTROM - COLONNE 17-24
      IF(J-1)4,4,5
    4 IF(N-18)11,10,10
    5 IF(N-18)11,8,8
   10 DO 1 I=1,N
      READ(5,101)V(I),AR(I)
  101 FORMAT(8X,2F8.6)
      V(I)=V(I)*10E-03
    1 AR(I)=AR(I)*10E-09
      GO TO 6
   11 DO 12 I=1,N
      READ(5,106)V(I),R(I)
  106 FORMAT(8X,2F8.6)
      V(I)=V(I)*10E-03
   12 R(I)=R(I)*10E-09
      GO TO 14
    8 DO 7 I=1,N
      READ(5,107) V(I)
  107 FORMAT(8X,F8.6)
    7 V(I)=V(I)*10E-03
    6 DO 13 I=1,N
   13 R(I)=AR(I)
   14 CONST=2*(V(N)/R(N)-V(1)/R(1))
      ATERM=0.
      M=N-1
      DO 2 I=1,M
      F=(V(I)-V(I+1))/(R(I)-R(I+1))
      B=V(I)-F*R(I)
      TERM(I)=2*F*ALOG(R(I+1)/R(I))-2*B*((1./R(I+1))-(1./R(I)))
      ATERM=ATERM+TERM(I)
    2 CONTINUE
      WRITE(6,102)
  102 FORMAT(1H1,/////,3X,115(1H*),/,3X,1H*,113H DETERMINATION DE LA SUR
```

```
   1FACE SPECIFIQUE D UN CATALYSEUR MACROPOREUX A PARTIR DE SA COURBE
   2DE REPARTITION POREUSE ,1H*,/,3X,115(1H*)///////)
    WRITE(6,103)R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7,R8,R9,R10,R11
103 FORMAT(//,9X,89H LA METHODE UTILISEE EFFECTUE L INTEGRALE DE LA CO
   1URBE VOLUME POREUX = F(RAYON DE PORE)  ,////,9X,25H REFERENCE DU C
   2ATALYSEUR ,11A6,////)
    SURF=CONST+ATERM
    WRITE(6,104)SURF
104 FORMAT(//,9X,29H SURFACE SPECIFIQUE CALCULEE ,E15.8,32H   CENTIMET
   1RES CARRES PAR GRAMME,/)
 3  CONTINUE
    CALL EXIT
    END
```

Pression (kg/cm^2)	Rayon (Å)
2, 5	60. 000
3, 5	43. 000
4, 5	33. 000
5, 5	27. 300
6, 5	23. 100
11, 5	13. 050
16, 5	9. 100
26, 5	5. 660
36, 5	4. 110
51, 5	2. 915
71, 5	2. 100
141, 5	1. 060
280	536
500	300
700	215
1 000	150
1 500	100
2 000	75

II. METHODE DE ROOTARE ET PRENZLOW

II. 1. Partie théorique

Soit W le travail réversible nécessaire pour immerger un solide de surface 1 cm^2.

$$W = \sigma \cos \phi$$

avec :

σ : tension superficielle du mercure liquide dans le vide (480 ergs/cm^2)
ϕ : angle de contact entre le mercure et la surface du solide

Le travail nécessaire à l'immersion d'un solide de surface da est égale à : $dW = \sigma \cos \phi \, da$.

Dans le cas du porosimètre à mercure, ce travail est produit lorsque la pression extérieure P force un volume de mercure dV à pénétrer dans les pores du solide.

$$\sigma \cos \phi \, da = - P \, dV$$

L'intégration de cette équation fournit :

$$a = - \frac{\int P \, dV}{\sigma \cos \phi}$$

II. 2. Méthode de résolution

La surface spécifique A en cm^2/g est fournie par l'expression :

$$A = - \frac{1}{\sigma \cos \phi} \int_{V\,min}^{V\,max} P \, dV$$

Faute de connaître avec précision la valeur de l'angle ϕ de contact du mercure avec les sulfures, nous prendrons pour ϕ la valeur moyenne de 130°.

L'intégrale est calculée entre les valeurs V min et V max correspondant aux pressions minimales et maximales utilisées sur le porosimètre.

La fonction P = f(V) est déterminée expérimentalement par 18 points de mesure des couples pression (kg/cm^2) - volume poreux (cm^3/g de solide). Les valeurs des pressions sont identiques à celles données dans le tableau du chapitre précédent.

L'intégrale $\int_{V\,min}^{V\,max} P\,dV$ est calculée de la façon suivante :

$$\int_{V\,min}^{V\,max} P\,dV = \int_{V\,min}^{V_1} P\,dV + \int_{V_1}^{V_2} P\,dV + \ldots + \int_{V_n}^{V\,max} P\,dV$$

Chaque terme du membre de droite est calculé en linéarisant la fonction $P = f(V)$ entre deux intervalles de mesure de pression successifs.

Les calculs numériques ont été réalisés sur ordinateur CDC 6 200 à l'aide du programme reproduit ci-après.

III. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR LES DEUX METHODES

Dans le tableau qui suit figurent les valeurs des surfaces spécifiques calculées par les deux méthodes pour une famille de catalyseurs macroporeux. La surface spécifique a également été mesurée par la méthode de B. E. T. au krypton pour deux des échantillons représentatifs chacun d'un type de courbe de répartition poreuse.

Les deux méthodes de calcul ne conduisent pas à la même valeur de la surface spécifique. Cependant, il convient de noter, que pour toutes les mesures effectuées, le rapport des valeurs trouvées par chaque méthode reste constant. Il en résulte que l'une ou l'autre des méthodes utilise dans la phase de calcul, un paramètre numérique erroné.

Dans la méthode de calcul basée sur l'équation de Kelvin, c'est probablement l'utilisation d'une valeur numérique moyenne de 130° pour l'angle de contact entre le mercure et les catalyseurs étudiés qui conduit à des valeurs numériques systématiquement différentes d'un facteur k de celles fournies par la seconde méthode de calcul.

Celle-ci, basée sur l'hypothèse de pores cylindriques, conduit à des valeurs de surface voisines de celles obtenues par la méthode de B. E. T. au krypton. Nous pourrons donc, avec une bonne approximation, considérer ces résultats comme significatifs.

Surface calculée (m^2/g) (pores cylindriques)	Surface calculée (m^2/g) (équation de Kelvin)	Surface (m^2/g) (BET au krypton)
0, 78	1, 9	
1, 2	2, 9	
0, 53	1, 3	
1, 9	4, 6	1, 2
1, 8	4, 5	
0, 83	2, 0	
1, 1	2, 7	
1, 4	3, 3	
1, 6	4, 0	
1, 5	3, 6	
1, 2	3, 0	
2, 2	5, 5	
1, 8	4, 5	
3, 3	8, 1	
3, 4	8, 5	2, 6
2, 9	7, 1	

```
      PROGRAM H04(INPUT,OUTPUT,TAPE 5=INPUT,TAPE 6=OUTPUT)
      DIMENSION V(50),P(50),TERM(50)
C LECTURE DU NOMBRE DE JOBS - COLONNE 1-2
      READ(5,105)K
  105 FORMAT(I2)
      DO 3 J=1,K
C LECTURE DE N,NOMBRE DE POINTS UTILISES DANS LE CALCUL (COL 1-2)
C LECTURE DE REF,REFERENCE DU CATALYSEUR (COL 3-68)
      READ(5,100)N,R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7,R8,R9,R10,R11
  100 FORMAT(I2,11A6)
C LECTURE DES COUPLES PRESSION (EN KG/CM2)-COLONNE 1-8 - ET VOLUME POREU
C X (EN CC/100G)-COLONNE 9-16
      DO 1 I=1,N
      READ(5,101)P(I),V(I)
  101 FORMAT(2F8.6)
      V(I)=V(I)*10E-03
    1 P(I)=P(I)*9.81E+05
C LES CALCULS SONT EFFECTUES EN UNITES CGS
      ATERM=0.
      M=N-1
      DO 2 I=1,M
      IF(V(I+1)-V(I))4,4,5
    4 GO TO 2
    5 F=(P(I+1)-P(I))/(V(I+1)-V(I))
      B=P(I)-F*V(I)
      TERM(I)=0.5*F*(V(I+1)**2-V(I)**2)+B*(V(I+1)-V(I))
      ATERM=ATERM+TERM(I)
    2 CONTINUE
      SURF=(1./(0.64279*480.))*ATERM
      WRITE(6,102)
  102 FORMAT(1H1,////,9X,103(1H*),/,9X,1H*,101H DETERMINATION DE LA SURF
     1ACE SPECIFIQUE D UN CATALYSEUR A PARTIR DE SA COURBE DE REPARTITIO
     2N POREUSE ,1H*,/,9X,103(1H*)//////)
      WRITE(6,103)R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7,R8,R9,R10,R11
  103 FORMAT(//,9X,89H LA METHODE UTILISEE EFFECTUE L INTEGRALE DE LA CO
     1URBE PRESSION = F (VOLUME POREUX TOTAL),////,9X,25H REFERENCE DU C
     2ATALYSEUR ,11A6,////)
      WRITE(6,104)SURF
  104 FORMAT(//,9X,29H SURFACE SPECIFIQUE CALCULEE ,E15.8,32H   CENTIMET
     1RES CARRES PAR GRAMME,/)
    3 CONTINUE
      CALL EXIT
      END
```

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

1. ANDREWS (E. B.). - Hydrocarbon Processing, 46 (6), 29 (1967).
2. RICHARDSON (J. T.). - Ind. Eng. Chem. Fund., 3 (2), 154-158 (1964).
3. LIPSCH (J. M. J. G.), SCHUIT (G. C. A.). - J. Cat., 15, 163-189 (1969).
4. ASHLEY (J. H.), MITCHELL (P. C. H.). - J. Chem. Soc., 11 (A), 2 821-2 827 (1968).
5. ASHLEY (J. H.), MITCHELL (P. C. H.). - J. Chem. Soc., 18 (A), 2 730-2 735 (1969).
6. UEDA (H.), TODO (N.). - Bull. Chem. Soc. Japan, 43 (12), 3 698-3 705 (1970).
7. SESHADRI (K. S.), MASSOTH (F. E.), PETRAKIS (L.). - J. Cat., 19, 95-100 (1970).
8. ARMOUR (A. W.), ASHLEY (J. H.), MITCHELL (P. C. H.). - Preprints, Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc., A 116-A 123 (March-April 1971).

9. MABERY (C.F.), QUAYLE (W.O.). - Amer. Chem. Jour., 35, 404 (1906).

10. MCKINLEY (J.B.). - "Catalysis" (P.H. Emmet, ed.), Vol. V, 405-526, Rheinhold, New York (1957).

11. COPE (A.C.), FARKAS (E.). - J. Org. Chem., 19, 385 (1954).

12. HOOG (H.). - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 69, 1 289 (1950).

13. SCHUMAN (S.C.). - Chem. Eng. Prog., 57 (12), 49 (1961).

14. ROSENHEIMER (M.O.), KIOVSKY (J.R.). - Preprints, Div. Petr. Chem., Am. Chem. Soc., B-147 (September 1967).

15. GUNTHER (G.). - Chem. Technick, 13, 718 (1961).

16. CAWLEY (C.M.), HALL (C.C.). - J. Soc. Chem. Ind., 63, 33 (1944).

17. LARSON (O.A.), BEUTHER (H.). - Preprints, Div. Petr. Chem., Am. Chem. Soc., 11 (March 1966).

18. Brevet, FR. 735.295 (1932).

19. Brevet, W. GER. 725.604 (1940).

20. Brevet, U.S. 2.764.526 (1956).

21. Brevet, U.S. 2.866.752 (1958).

22. Brevet, U.S. 3.911.359 (1959).

23. Brevet, U.S. 2.773.804 (1956).

24. Brevet, U.S. 2.880.165 (1959).

25. Brevet, U.S. 2.880.171 (1959).

26. BEUTHER (H.), FLINN (R.A.), MCKINLEY (J.B.). - Ind. Eng. Chem., 51, 1349 (1959).

27. Brevet, FR. 1.307.290 (1962).

28. Brevet, FR. 1.482.144 (1966).

29. MITCHELL (P. C. H.). - "The Chemistry of Some Hydrodesulfurization Catalysts Containing Molybdenum", Climax Molybdenum Co. Ltd., London (1967).

30. MANN (R. S.). J. Chem. Soc., 1531 (1964).

31. ANDREWS (E. B.). - Proc. Symposium Catalysis in Practice, 18 (1963).

32. AHUJA (S. P.). - Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Paris (1967).

33. AHUJA (S. P.), DERRIEN (M. L.), LE PAGE (J. F.). - Ind. Eng. Chem. Prod. Research and Devel., 9 (3), 272-281 (1970).

34. The Oil and Gas Journal, 69-75 (16 February 1970).

35. CRAWLEY (B.), GRIFFITH (R. H.). - J. Chem. Soc., 720 (1938).

36. WILSON (R. L.), KEMBALL (C.). - J. Cat., 3, 426 (1964).

37. KIERAN (P.), KEMBALL (C.). - J. Cat., 4, 380 (1965).

38. WILSON (R. L.), KEMBALL (C.), GALWEY (A. K.). - Trans. Farad. Soc., 58, 583 (1962).

39. KIERAN (P.), KEMBALL (C.). - J. Cat., 4, 394 (1965).

40. OWENS (P. J.), AMBERG (C. H.). -Canad. J. Chem., 40, 941 (1962).

41. OWENS (P. J.), AMBERG (C. H.). - Canad. J. Chem., 40, 947 (1962).

42. KOLBOE (S.), AMBERG (C. H.). - Canad. J. Chem., 44, 2 623-2 630 (1966).

43. DESIKAN (P.), AMBERG (C. H.). - Canad. J. Chem., 41, 1966 (1963).

44. DESIKAN (P.), AMBERG (C. H.). - Canad. J. Chem., 42, 843 (1964).

45. FRYE (C. G.), MOSBY (J. F.). - Chem. Eng. Progress, 63 (9), 66-70 (1967).

46. QADER (S. A.), HILL (G. R.). - Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Devel., 8 (1), 98-105 (1969).

47. HILL (S. G.), GRIFFITH (R. H.). - J. Chem. Soc., 717 (1938).

48. CRAWLEY (B.), GRIFFITH (R. H.). - J. Chem. Soc., 2 034 (1938).

49. GRIFFITH (R. H.), MARSH (J. F. D.), NEWLING (W. B. S.). - Proc. Roy. Soc., A197, 194 (1949).

50. BYRNS (A. C.), BRADLEY (W. E.), LEE (M. W.). - Ind. Eng. Chem., 35, 1 160 (1943).

51. BADGER (E. H. M.), GRIFFITH (R. H.), NEWLING (W. B. S.). - Proc. Roy. Soc., A197, 184 (1949).

52. RATNASAMY (P.), FRIPIAT (J. J.). - Trans. Farad. Soc., 2896-2910 (1970).

53. NICHOLSON (D. E.). - Anal. Chem., 34, 370 (1962).

54. WUITHIER (P.). "Le Pétrole. Raffinage et Génie Chimique", Tomes I et II, Ed. Technip, Paris (1965).

55. AUDIBERT (F.), DUHAUT (P.). - Rev. Inst. Fr. Petr., 25 (5), 613-622 (mai 1970).

56. HIRAKAWA (Y.). - The Oil and Gas Journal, 79 (16 september 1968).

57. CHAUS (I. S.), SHEKA (I. A.). - Russian Chem. Reviews, 38 (5), 375-388 (1969).

58. HAHN (H.), HARDER (B.). - Zeit. Anorg. Allg. Chem., 288, 257-259 (1956).

59. LOTGERING (F. K.). - J. Phys. Chem. Solids, 2193 (1968).

60. FLAHAUT (J.), DOMANGE (L.), GUITTARD (L.), FAHRAT (S.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 253 (Série C), 1956-1958 (1961).

61. HAHN (H.), KLINGER (W.). - Zeit. Anorg. Allg. Chem., 263, 177-190 (1950).

62. TRESSLER (R. E.), HUMMEL (F. A.), STUBICAN (V. S.). - J. Amer. Ceramic Soc., 51 (11), 648-651 (1968).

63. PLOVNICK (R. H.), VLASSE (M.), WOLD (A.). - Inorg. Chem. 7 (1), 127-129 (1968).

64. Brevet, U. S. 2.402.683 (1946).

65. COLOMINAS (C.), BERTAUT (E. F.). - Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 90 (1), 109-110 (1967).

66. VOVAN, TIEN, FLAHAUT (J.), DOMANGE (J.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 262 (Série C), 278-281 (1966).

67. POLYVYANNYI (I. R.), MASLOV (V. I.). - Trans. Inst. Met. Obogashch, Ak. Nauk. Kaz. SSR, 13, 61-74 (1965).

68. PARIS (J. M.), VALLET (E.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 264 (Série C), 772-774 (1967).

69. DOMANGE (L.), FLAHAUT (J.), PATRIE (M.). - Bull. Soc. Chim. Fr., 1, 229-231 (1960).

70. Brevet, FR. 1.466.274 (1965).

71. SALLAVUARD (G.), PARIS (R.A.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 271 (Série C), 1460-1461 (1970).

72. BOUCHARD (R.J.). - Mat. Res. Bull., 3 (7), 563-570 (1968).

73. COLLIN (G.), ROUYER (F.), LORIERS (J.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 266 (Série C), 689-691 (1968).

74. JULIEN-POUZOL (M.), GUITTARD (M.), MAZURIER (A.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 271 (Série C), 1317-1319 (1970).

75. CLARK (G.M.), DOYLE (W.P.). - J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 381-385 (1966).

76. BERNARD (J.C.), TRIDOT (G.). - Bull. Soc. Chim. Fr., 810-812 (1961).

77. BINNIE (W.P.), REDMAN (M.J.), MALLIO (W.J.). - Inorg. Chem., 9 (6), 1449-1452 (1970).

78. GENTILE (A.L.), STAFSUDD (O.M.). - Mat. Res. Bull., 4, 869-876 (1969).

79. TRANQUI, DUC, VINCENT (H.), BERTAUT (E.F.). - Sol. State Comm., 7, 641 (1969).

80. KOUDELKA (L.), FRUMAR (M.), - Coll. Czech. Chem. Com., 33 (4), 1345-1349 (1968).

81. DEMBOVSKII (S.A.), LIOVSKII (L.G.), BUNIN (V.M.). - Inorg. Mat., 4 (1), 115-116 (1968).

82. BRONGER (W.). - Zeit. Anorg. Allg. Chem., 359 (5-6), 225-233 (1968).

83. SHAND (W.A.). - J. Cryst. Growth, 5, 203-205 (1969).

84. BERKOOZ (O.), HERMON (E.). - Mat. Res. Bull., 5, 173-178 (1970).

85. SERGENT (M.), PRIGENT (J.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 261, (Série C), 5135-5137 (1965).

86. BROCHU (R.), PADIOU (J.), GRANDJEAN (D.). - Comptes Rend. Acad. Sci., Paris, 270 (Série C), 809-810 (1970).

87. BROCHU (R.), PADIOU (J.), GRANDJEAN (D.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 271 (Série C), 642-643 (1970).

88. WHITE (J.G.), PINCH (H.L.). - Inorg. Chem., 9 (11), 2581-2583 (1970).

89. CHAMBERLIN (R.R.), SKARMAN (J.S.). - J. Electr. Soc., 113, 86-89 (1966).

90. BUISINE (A.), TRIDOT (G.). - Bull. Soc. Chim. Fr., 1 383 (1961).

91. BREUSOV (O.N.), LAVRENT'EVA (V.G.). - Metody Poluch. Khim. Reactivov Prep., 16, 180-181 (1967).

92. SIKORSKA-TOMICKA (H.), PUZANOWSKA (H.), TARASIEWICZ (M.). - Chem. Anal., 12 (1), 175-178 (1967).

93. JOHRI (K.N.). - Analysts, 86, 487-489 (1961).

94. LEHRMAN (L.), SCHNEIDER (P.). - J. Chem. Educ., 32, 474 (1955).

95. DANOT (M.), LE BLANC (A.), ROUXEL (J.). - Bull. Soc. Chim. Fr., 2 670-2 675 (1969).

96. DANOT (M.), ROUXEL (J.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 271 (Série C), 998-1 001 (1970).

97. DEWALLY (D.), PERROT (P.), LEROY (J.M.), TRIDOT (G.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 270 (Série C), 1 980-1 983 (1970).

98. HAHN (H.), DE LORENT (C.), HARDER (B.). - Zeit. Anorg. Allg. Chem., 283, 138-142 (1956).

99. SCHUBERT (H.), HOPPE (R.). - Zeit. Naturforschung, 25b, 886-887 (1970).

100. GATTOW (G.), FRANKE (A.). - A., Zeit. Anorg. Allg. Chem., 352 (1-2), 11-23 (1967).

101. BRONGER (W.), HUSTER (J.). - Naturwissenschaften, 2, 88 (1969).

102. TAKAHASHI (T.), OKA (T.), YAMADA (O.), AMETANI (K.). - Mat. Res. Bull., 6 (3), 173-182 (1971).

103. SLOVYANSKIKH (V.K.), SEVAST'YANOV (V.G.), ELLERT (G.V.). - Russ. J. Inorg. Chem., 15 (8), 1 064-1 066 (1970).

DEUXIEME PARTIE

104. MARTIN (F.), FLORET (A.). - Chimie Analytique, 40, 120-126 (1958).

105. FRITZ (J. S.), FREELAND (M. Q.). - Anal. Chem., 26 (10), 1 593 (1954).

106. FRITZ (J. S.), YAMAMURA (S.). - Anal. Chem., 26 (10), 1 666 (1954).

107. L'HOMME (G. A.). - Ind. Chim. Belge, 35 (3), 179-196 (1970).

108. L'HOMME (G. A.). - Ind. Chim. Belge, 35 (4), 291-307 (1970).

109. LEVENSPIEL (O.). - "Chemical Reaction Engineering. An Introduction to the Design of Chemical Reactors", J. WILEY ed., New-York (1962).

110. THIELE (E. W.). - Ind. Eng. Chem., 31, 916-920 (1939).

111. WHEELER (A.). - "Advances in Catalysis", Academic Press, New-York, Vol. III, 249-327 (1951).

112. MONTARNAL (R.). - "Diffusion et réaction chimique dans les catalyseurs microporeux. Exposé élémentaire de la théorie de Wheeler", Rapport I. F. P. N° 10706, Mai (1964).

113. SATTERFIELD (C. N.). - "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M. I. T. Press, (1970).

114. ROOTARE (H. M.), PRENZLOW (C. F.). - The J. Phys. Chem., 71 (8), 2733-2736 (1967).

115. JAN (J. P.), STEINEMANN (S.), DINICHERT (P.). - J. Phys. Chem. Solids, 12 (3), 349-350 (1959).

116. BURNHAM (C. W.). - "Lattice Constant Refinement", Carnegie Inst. of Washington Year Book, 61, 131-135 (1962).

117. PELISSIER (J.). - J. de Microscopie, 4 (6), 783-786 (1965).

118. GATTOW (G.), FRANKE (A.), MULLER (A.). - Naturwissenschaften, 14, 428-429 (1965).

119. LEROY (M. J. F.), KAUFMANN (G.), CHARLIONET (R.), ROHMER (R.). - Compes Rend. Acad. Sci. Paris, 263 (Série C), 601-604 (1966).

120. KRUSS (G.). - Liebigs Ann. Chem., 225, 1-6 (1884).

121. MULLER (A.), DIEMANN (E.). - Zeit. Naturforschung, 23 b, 1 607-1 608 (1968).

122. CHEVREL (R.), SERGENT (M.), PRIGENT (J.). - Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, 267 (Série C), 1 135-1 136 (1968).

123. VAN DEN BERG (J. M.). - Inorganica Chimica Acta, 2 (3), 216-218 (1968).

124. ANZENHOFER (K.), DE BOER (J. J.). - Acta Cryst., B 25, 1419-1420 (1969).

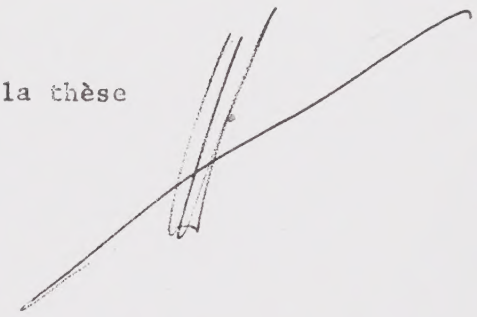
125. CORBET (F.), EYRAUD (Ch.). - Bull. Soc. Chim., Fr., 571 (1961).

126. MASSOTH (F. E.), BIDLACK (D. L.). - J. Cat., 16, 303-315 (1970).

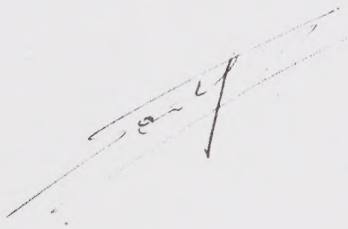
VU

Grenoble, le

le Président de la thèse



VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le.

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale